ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

Présentée au Concours d'Agrégation le 20 Avril 1899

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

HYDRAZINE
ET SES DÉRIVÉS

PAR

Henri IMBERT

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN DE 1re CLASSE (DIPLOME SUPÉRIEUR)
CHARGÉ DES FONCTIONS D'AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHARMACIE DE MONTPELLIER
OFFICIER D'ACADÉMIE



MONTPELLIER
TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL
1899

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

Présentée au Concours d'Agrégation le 20 Avril 1899

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

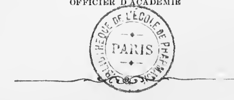
HYDRAZINE

ET SES DÉRIVÉS

PAR

Henri IMBERT

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN DE 1re CLASSE (DIPLOME SUPÉRIEUR)
CHARGÉ DES FONCTIONS D'AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHARMACIE DE MONTPELLIER
OFFICIER D'ACADÉMIE



MONTPELLIER

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

1899

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

CONCOURS D'AGRÉGATION

Juges du Concours

MM. RICHE, *Président.*
JUNGFLEISCH.
LE ROUX.
BOUCHARDAT.
MOISSAN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
MASSOL.

Juges Suppléants

MM. PRUNIER.
LEIDIE.
GAUTIER.
OUVRARD.

Candidats

MM. BÉLUGOU.
CAUSSE.
CAURO.
CHARON.
COUSIN.
DELÉPINE.
FONZES-DIACON.
GUERBET.
IMBERT.
LEBEAU.
LEFEVRE.
MOUREU.
MOURLOT.
TASSILLY.



INTRODUCTION

L'hydrazine, dont les nombreux dérivés vont être décrits, n'est connue que depuis un petit nombre d'années, et sa découverte est liée de la façon la plus étroite à l'existence des azoïques de la série grasse. Mais longtemps avant que Curtius eût préparé ce corps, auquel il donna aussi le nom de diamide (H^2Az-AzH^2), Fischer avait obtenu, en partant des diazoïques aromatiques, dus aux importants travaux de Peter Griess, des corps contenant les deux groupements H^2Az unis entre eux, dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène étaient remplacés par un radical monovalent. En un mot, les hydrazines substituées et tout particulièrement la phénylhydrazine étaient connues bien avant l'hydrazine elle-même.

L'étude des dérivés hydraziniques ne devait pas en rester là. Le remplacement successif d'un, deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène de la diamide, par autant de radicaux hydrocarbonés monovalents, conduisait aux hydrazines primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires.

Les hydrazines secondaires ont été divisées en hydrazines (1.1) et en hydrazines (1.2) suivant que les radicaux sont en relation au même atome d'azote noté (1) ou aux deux atomes d'azote notés (1.2). Les résidus alcooliques ainsi introduits impriment à la molécule un caractère spécial.

Ainsi l'hydrazine peut donner avec les aldéhydes ou les cétones des corps de la forme :

$$\begin{array}{c} R - C - R' \\ \| \\ Az - AzH^2 \end{array}$$

comparables à ceux que donnent les hydrazines primaires et secondaires (1.1). Mais, grâce au groupement AzH^2 persistant, une nouvelle molécule de la même aldéhyde ou de la même cétone ou d'un corps aldéhydique ou cétonique différent peut agir avec élimination d'eau, d'après l'équation :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=Az-AzH^2+CO\!<\!\begin{matrix}R''\\R'''\end{matrix}=\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=Az-Az=C\!<\!\begin{matrix}R''\\R'''\end{matrix}+H^2O$$

et l'on conçoit aisément que ni les hydrazines primaires, ni les hydrazines secondaires ne puissent fournir de corps analogues.

Si l'on considère l'action exercée par ces diverses hydrazines sur les dicétones (1.2) ou α, une différence du même ordre va se faire sentir. Alors que les hydrazines primaires et secondaires (1.1) transforment ces dicétones en hydrazones :

$$R-CO-CO-R'+H^2Az-AzH-R''=\begin{matrix}R-C-CO-R'\\ \| \\ Az-AzH-R''\end{matrix}+H^2O$$

avec l'hydrazine, il se produit des hydrazoïques (azines) :

$$\begin{matrix}R-C-CO-R'\\ \diagup\diagdown \\ HAz-AzH\end{matrix}$$

donnant facilement des azoïques par oxydation :

Une nouvelle molécule d'hydrazine primaire ou secondaire (1.1) peut à son tour réagir sur l'hydrazone. Le corps qui prend naissance est une dihydrazone :

$$\begin{matrix}R-C & \text{———} & C-R'\\ \| & & \| \\ Az^2HR'' & & Az^2HR''\end{matrix}$$

Avec l'hydrazine, le corps formé est un véritable dihydrazoïque :

$$\begin{matrix}R-C & \text{————} & C-R'\\ \diagup\diagdown & & \diagup\diagdown\\ HAz-AzH & & HAz-AzH\end{matrix}$$

Mais des différences notables existent entre les deux groupes d'hydrazines substituées.

Les dérivés primaires (phénylhydrazine), en agissant sur les aldéhydes alcools (1.2), peuvent, par une réaction dont les détails seront exposés plus loin, produire des osazones de la forme :

$$\begin{array}{l} R - C - CH = Az - AzHR'' \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; Az - AzHR'' \end{array}$$

Avec les hydrazines secondaires (1.1) cette réaction n'est plus possible, et on retrouve une différence du même ordre à propos des dérivés formazyliques.

Les hydrazines secondaires (1.2) se combinent encore aux aldéhydes, mais d'une façon qui leur est particulière, par suite de la position symétrique des deux atomes d'hydrogène dans la molécule. Les benzoïnes vont ainsi prendre naissance d'après l'équation générale :

$$\begin{array}{c} R - AzH - AzH - R \\ + \\ COH \\ | \\ R' \end{array} = \begin{array}{c} R - Az - Az - R \\ \diagdown\;\diagup \\ CH \\ | \\ R' \end{array} + H^2O$$

Les hydrazines quaternaires, ne contenant plus d'hydrogène dans la molécule, ne doivent réagir ni sur les aldéhydes ni sur les acétones.

La présence de l'azote dans les hydrazines leur imprime le caractère d'une fonction amine. Il y a donc à prévoir la formation de sels ammoniacaux, provenant de l'union directe de l'acide et de la base sans élimination d'aucun élément.

Par suite d'élimination d'eau entre les combinaisons hydraziniques et les acides carboxylés, de véritables corps amidés vont prendre naissance, R. CO.AzH — AzHR', comparables aux amides simples de l'ammoniaque, tant par leurs modes de formation que par leurs propriétés.

Si l'on excepte des combinaisons ainsi produites, les dérivés de l'hydrazine et des dicétones, et ceux des hydrazines secondaires (1.2) et des aldéhydes (benzoïnes), on voit que le résidu hydrazinique persistant dans les nouvelles molécules fait partie d'une chaîne linéaire. Toutefois les azines et les benzoïnes (à cycles azotés) se rapprochent davantage, par leurs propriétés, des corps à chaîne linéaire que des dérivés suivants qui empruntent à l'existence d'un cycle, contenant les deux atomes d'azote hydrazinique, un caractère tout spécial comparable à celui du noyau benzénique de la série aromatique.

Les hydrazoximes, produits de condensation des hydrazines et des monoxymes des diacétones, les hydrazidines comparables aux amidines de Pinner, les dérivés formazyliques, constituent autant de combinaisons hydraziniques à chaîne linéaire.

Toute une série de composés cycliques, dans laquelle les deux atomes d'azote hydraziniques persistent, peuvent être obtenus en partant des hydrazines et à ce titre constituent des dérivés de ces corps. Ils contiendront par suite, tous, au moins deux atomes d'azote.

Les pyrazols, par exemple, pour ne citer dans cette introduction que les plus importantes et les mieux étudiées de ces combinaisons, répondent à la formule:

$$HAz\begin{cases} Az = CH \\ \quad\quad\quad | \\ CH = CH \end{cases}$$

A côté de ceux-ci on trouve, provenant toujours d'un groupe hydrazinique, des dérivés à cinq atomes de corps simples, reliés les uns aux autres, qui, comme les pyrazols, acquièrent, du fait de la fermeture de la chaîne, une fixité de la molécule comparable à celle du noyau aromatique. Ils peuvent contenir deux, trois et même quatre atomes d'azote. Le cycle azoté peut être à cinq ou six atomes de corps simple, azote, oxygène, soufre, carbone, reliés entre eux. Les corps cycliques à cinq atomes présentent une certaine analogie avec le furfurane, le thiophène

et le pyrrol. Ceux à six atomes sont constitués par un noyau hexagonal comparable au benzène.

Au furfurane et au thiophène se rattachent les oxybiazols et les thiobiazols, qui n'en diffèrent que par la substitution de $(Az - Az)^{IV}$ à $(CH - CH)^{IV}$:

```
  ,CH = CH            ,CH = CH
O<       |          S<       |
  `CH = CH            `CH = CH
  Furfurane           Thiophène

  ,CH = Az            ,CH = Az
O<       |          S<       |
  `CH = Az            `CH = Az
  Oxybiazols          Thiobiazols
```

Les pyrazols, les triazols, les tétrazols, ne se distinguent du pyrrol que par la substitution d'un, deux, trois atomes d'azote trivalents à un, deux, trois $(CH)'''$:

```
    ,CH = CH           ,Az = CH           ,Az = Az
HAz<       |       HAz<       |       HAz<       |
    `CH = CH           `CH = CH           `CH = CH
    Pyrrol             Pyrazol            Triazol

                   ,Az = Az
               HAz<      |
                   `Az = CH
                   Tétrazol
```

Une série analogue de composés dérivés des hydrazines peut se déduire aussi de la considération du noyau benzénique. Les diazines, les triazines, les tétrazines, proviennent de la substitution, dans le noyau, de deux, trois, quatre atomes d'azote trivalents à autant de $(CH)'''$ également trivalents, et les corps de ce groupe dérivant des hydrazines contiendront au moins deux atomes d'azote contigus.

Le nom de Curtius est attaché aussi à la découverte d'un composé cyclique à trois atomes d'azote : l'acide azothydrique

```
    ,Az
HAz< ||
    `Az
```

hydrure d'azote, dont l'existence n'était pas soup-

çonnée il y a quelques années à peine. Ce corps se rattache très nettement aux dérivés hydraziniques, puisque, d'après l'illustre chimiste allemand, c'est en réalité le produit de diazotation de l'hydrazine elle-même. La stabilité relative du cycle (Az^3), qui peut se transporter dans de nombreux dérivés, permet de rapprocher cet acide des corps à cycle azoté.

De l'exposé des diverses combinaisons passées ainsi rapidement en revue, découle la division suivante du sujet :

Première partie. — Dérivés à chaîne linéaire.

Hydrazines, hydrazine, hydrazines primaires, secondaires (1.1,) et (1.2), tertiaires et quaternaires.

Dérivés des aldéhydes et des acétones : azides, azines, hydrazones et phénylhydrazones.

Dérivés des céto-aldéhydes (1.2), ou des dicétones (1.2) ou α : hydrazones et dihydrazones.

Dérivés des aldéhydes alcools et des acétones alcools : osazones.

Hydrazoximes.

Dérivés hydraziniques des acides. Acidylhydrazines, ou hydrazides des acides monobasiques, acidylhydrazines ou hydrazides des acides bibasiques.

Acides carbaziniques, semicarbazides, carbazides, semithiocarbazides, thiocarbazides.

Hydrazidines.

Composés formazyliques.

Deuxième partie. — Dérivés hydraziniques à chaîne fermée.

Cycles à deux atomes d'azote. — Oxybiazols et thiobiazols, pyrazols, diazines α ou (1.2).

Cycles à trois atomes d'azote. — Acide azothydrique, triazols et osotriazols, triazines.

Cycles à quatre atomes d'azote. — Osotétrazols et tétrazols, hydrates et sels de tétrazolium, tétrazines.

HYDRAZINE ET SES DÉRIVÉS

PREMIÈRE PARTIE



HYDRAZINES

HYDRAZINE $H^2Az - AzH^2$

L'hydrazine ou, plus exactement, les sels d'hydrazine ont été découverts par Curtius[1] en partant de l'acide diazo-acétique. Sous l'influence d'une solution alcaline concentrée, l'éther de cet acide donne, après que l'on a acidulé, un corps jaune magnifiquement cristallisé de la composition de l'acide diazoacétique, mais de poids moléculaire triple $[Az_2 = CH - CO^2H]^3$. Son éther éthylique, qui fond sans décomposition à 110°, est en gros prismes de couleur aurore.

La constitution de cet acide correspondrait à la formule[2] :

$$\begin{array}{ccc} & CO^2H & \\ & | & \\ & CH & \\ & \wedge & \\ ^2Az & & Az^2 \\ | & & | \\ CO^2H-HC & & CH-CO^2H \\ & \vee & \\ & Az^2 & \end{array}$$

[1] *Berichte*, t. XX, p. 1632 ; Curtius et Jay, J. f. p. ch (2), t. XXXIX, p. 32.
[2] Curtius, J. f. p. ch. (2), t. XXXIX, p. 116.

Il perd en effet, sous l'influence de la chaleur, trois molécules d'acide carbonique, phénomène qui se produit déjà peu à peu à une température inférieure à la température de fusion de l'acide. Il reste en réalité non le triazotriméthane coloré, mais son isomère, incolore bien cristallisé, le triméthanetriazimide, dont la constitution est peut-être représentée par la formule :

HAz CH
/ \\
Az Az
|| |
HC AzH
| |
HAz CH
\ //
Az

L'acide triazoacétique s'hydrolyse sous l'influence des acides. Il se forme un sel d'hydrazine, et il se produit de l'acide oxalique, qui se décompose, même dans les conditions de l'expérience, en acide carbonique et acide formique.

CO^2H — $+ 2H^2O$ CO^2H | $+ 2H^2O$ CO^2H |
CH CH CH
Az Az = Az Az = Az Az = $3\ Az^2H^4 + 3\ (CO^2H - CO^2H)$

Curtius a cherché depuis lors à obtenir d'autres corps contenant (HAz — AzH)″, c'est-à-dire le radical de l'hydrazine. En traitant l'acide diazométhane-carbonique $Az^2 = CH - CO^2H$ par la lessive de soude et le sulfate ferreux, on obtient facilement l'acide hydraziméthane-carbonique

HAz
| > $CH - CO^2H$
HAz

qui se dédouble par les acides minéraux, en sel d'hydrazine et acide glyoxylique.

$$\begin{matrix} HAz \\ | \\ HAz \end{matrix}\!\!>CH - CO^2H + H^2O = CHO.CO^2H + H^2Az - AzH^2$$

Plus récemment, von Pechmann [1] a traité l'éther de l'acide azométhane-carbonique par un sulfite alcalin. Il se forme ainsi un sel de l'éther sulfohydrazyméthylène-carbonique, qui se décompose par l'hydrolyse, en hydrazine et en éther de l'acide glyoxylique.

Buchner a également réalisé la synthèse de l'hydrazine en partant de l'acide diazoacétique, qu'il a fait réagir sur les acides non saturés, tels que l'acide fumarique.

Dans ce dernier cas, il se forme un acide pyrozaline-tricarbonique.

$$\begin{matrix} & Az & \\ // & & \backslash \\ Az - & CH & - CO^2C^2H^5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & Az & \\ / & & \backslash\backslash \\ HAz & & C - CO^2.C^2H^5 \end{matrix}$$
$$C^2H^5.CO^2-CH{=}CH-CO^2.C^2H^5 = C^2H^5CO^2-\underset{|}{C}H-\underset{|}{C}H-CO^2.C^2H^5$$

Les acides concentrés hydrolysent ce produit en donnant de l'hydrazine et un oxacide encore peu connu. De même le diazométhane fixe l'acide fumarique ou même son éther et donne l'éther de l'acide pyrazoline-dicarbonique

$$\begin{matrix} & Az & \\ // & & \backslash \\ Az & - & CH_2 \\ & + & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & Az & \\ / & & \backslash\backslash \\ HAz & & CH \end{matrix}$$
$$C^2H^5CO^2-CH{=}CH-CO^2C^2H^5 = C^2H^5CO^2 - \underset{|}{C}H - \underset{|}{C}H - CO^2C^2H^5$$

qui se dédouble aussi par les acides en donnant de l'hydrazine.

Curtius et Jay [2], pour éviter la préparation de l'acide diazoacéti-

[1] *Berichte*, tom.. XXVIII, pag. 1847.
[2] Ibid., tom. XXIII, pag. 740.

que, ont essayé avec succès de faire de l'dydrazine au moyen de la paraldimine.

Celle-ci, traitée par l'acide azoteux, produit le dérivé nitrosé :

$$CH^3-CH\begin{matrix}\diagup O-\underset{|}{\overset{CH^3}{\overset{|}{CH}}}\diagdown \\ \diagdown O-\underset{CH^3}{\underset{|}{CH}}\diagup\end{matrix}AzH+AzO^2H=CH^3-CH\begin{matrix}\diagup O-\overset{CH^3}{\overset{|}{CH}}\diagdown \\ \diagdown O-\underset{CH^3}{\underset{|}{CH}}\diagup\end{matrix}Az\text{-}AzO$$

Ce composé est réduit par H naissant en amidoparaldimine que l'acide sulfurique décompose en aldéhyde et sulfate d'hydrazine. Ce mode de préparation n'a qu'un intérêt théorique, les rendements étant en effet mauvais.

Thiele [1] a aussi obtenu de l'hydrazine par hydrolyse de l'amidoguanidine sous l'influence des alcalis ou des acides étendus. Il se produit en même temps de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. La semicarbazide qui prend naissance est hydrolysée.

$$HAz=C\begin{matrix}\diagup AzH-AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}+H^2O=AzH^3+O=C\begin{matrix}\diagup AzH-AzH_2 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

Le rendement est de 90 % de l'amidoguanidine employée.

Duden [2] réduit à froid par l'amalgame de sodium une solution aqueuse de nitrosulfite de potassium.

$$\begin{matrix}KSO^3\diagdown \\ KO\diagup\end{matrix}Az-AzO+3H^2=H^2Az-AzH^2+SO^4K^2+H^2O$$

Il se forme en même temps, dans cette réaction, de l'hydroxylamine, de l'hypoazotide et du sulfite de potassium.

Si on distille la solution de sels d'hydrazine, obtenue comme il

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXX ; 164.
[2] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 3498.

vient d'être indiqué, avec de la potasse, on recueille non l'hydrazine libre, mais l'hydrate d'hydrazine $H^2Az - AzH_2 H^2O$.

Cette distillation doit s'effectuer en évitant l'emploi de toute substance organique (liège ou caoutchouc). Curtius et Jay se sont servis d'un appareil en argent.

Le liquide qui passe de 100 à 106° est de l'eau contenant 1 % de $H^2Az - AzH^2$. Entre 106-117°, la quantité de base qui distille est plus considérable; enfin à 119° on recueille l'hydrate absolument pur.

C'est un liquide réfringent, mobile, bouillant à 118°,5 sous 739mm,5 de pression. Son odeur est faible et ne rappelle en rien celle de l'ammoniaque. Sa saveur est alcaline et brûlante. Il a des propriétés corrosives très marquées, à l'ébullition il attaque le verre.

Lobry de Bruyn [1] a indiqué deux moyens pour obtenir l'hydrazine exempte de toute trace d'eau :

1° On décompose le chlorhydrate par l'alcool méthylique sodé en présence d'un excès d'alcool.

2° On chauffe l'hydrate à 100°, avec de la baryte anhydre, et on distille ensuite sous pression réduite.

L'hydrazine $H^2Az - AzH^2$ est un liquide limpide qui se congèle à 1°,4 et bout à 113°,5 sous 761mm et à 56° sous 71mm.

Sa densité à 23° est 1,003. La température d'ébullition est inférieure de 5°,5 seulement à celle de son hydrate. C'est un corps assez stable, qui peut être chauffé au-dessus de 300° sans se décomposer.

L'étude réfractométrique de l'hydrazine montre que la liaison Az — Az ne change pas la valeur des constantes de l'azote [2].

La réfraction moléculaire de l'hydrate indique aussi, d'après Brühl [3], que l'on se trouve en présence d'une simple combinaison moléculaire $H^2Az—AzH^2, H^2O$.

[1] *Revue des travaux chimiques des Pays-Bas*, tom. XV, n° 2, pag. 174 et *Berichte*. tom. XXVIII, pag. 3085.

[2] Lobry de Bruyn; *Comptes rendus des trav. chim. des Pays-Bas*, tom. XV n° 2, pag. 174.

[3] *Berichte*, tom. XXX, pag. 162.

La chaleur de formation de l'hydrate d'hydrazine à partir de $Az_{gaz} + H_{gaz} + H_2O_{liquide} = Az^2H^4_{dis.}$ — 9c.5 (Berthelot).

La densité de vapeur de l'hydrate prise à 100° dans le vide correspond à $Az^2H^4 H^2O$, à 170° à la pression ordinaire, la densité de vapeur accuse une dissociation en hydrazine et H^2O.

L'hydrazine se comporte vis-à-vis des acides et contrairement à ce que fait prévoir sa formule symétrique comme une base monoacide.

Le chlorure d'hydrazinium [1] $H^2Az - Az H^2.2 H Cl$ se décompose déjà au-dessous de 100° en H Cl et $H^2Az - Az H^2 H Cl$. Ce dernier corps ne peut plus perdre d'acide sans une destruction de la substance.

Le fluorure $Az H^2 - Az H^2$, 2 H Fl fond à 105° et paraît se sublimer.

Le bromure $H^2Az - AzH^2$, 2 HBr fond à 195°.

Avec l'acide iodhydrique, c'est toujours le monoiodhydrate qui se forme, et le diiodhydrate ne peut être obtenu que par l'action de l'acide iodhydrique fumant sur la benzylidènazine

$$C^6H^5 - CH = Az - Az = CH - C^6H^5.$$

Curtius a isolé également un diiodhydrate de trihydrazine par l'action de l'iode en excès, sur une solution alcoolique concentrée de la base. C'est un corps en aiguilles blanches, très soluble dans l'eau, qui fond à 90°, de constitution $Az^6H^{12}2HI$. Une solution aqueuse de ce sel évaporée donne du monoiodhydrate Az^2H^4HI.

Le sulfate d'hydrazinium [2] $Az^2H^4SO^4H^2$ n'est pas neutre vis-à vis des réactifs colorés, mais acide ; la neutralité n'est atteinte que lorsqu'on ajoute deux molécules d'hydrazine pour une d'acide sulfurique. Le sulfate $H^4Az^2 SO^4H^2$ est peu soluble dans un excès de $SO^4 H^2$ et fusible à 254°. Le sulfate basique $2 Az^2H^4, SO^4H^2$ est en grandes lames fusibles à 85° et très déliquescent.

Les sels d'hydrazine forment avec certains sels métalliques des combinaisons doubles, comme les sels ammoniacaux. Toutefois,

[1] Curtius et Schultz ; *J. f. p. ch.* (2), tom. XLII. pag. 521.

[2] Curtius ; *J. f. p. ch.*, om. XLIV, pag. 101.

il n'existe aucun alun, et il semble que le sulfate d'hydrazine soit à ce point de vue comparable aux sulfates alcalino-terreux, tandis que le sulfate ammonique se rapproche des sulfates alcalins. Aux sulfates doubles d'un métal et d'ammoniaque de la forme générale $(AzH^4)^2 SO^4, R'' SO^4, 6 H^2O$ correspondent des combinaisons de diammonium $(Az^2 H^5)^2, SO^4, R'' SO^4$ dans lesquelles R désigne

Co, Ni, Cu, Fe, Mn, Cd, Zn.

Ces corps sont tous anhydres, difficilement solubles et très stables — Ils se précipitent immédiatement par simple mélange des solutions aqueuses des sulfates. Toutefois le sel double de magnésium n'existe pas dans la série du diammonium.

Aux chlorures doubles d'ammonium

$$AzH^4 Cl, R'' Cl^2 \text{ et } (Az H^4 Cl)^2 R'' Cl^2$$

correspondent des chlorures analogues $Az^2H^5Cl, R''Cl^2$ et $(Az^2 H_5 Cl)^2 R'' Cl^2$ [R représentant Hg, Cd, Zn, Sn].

L'hydrate d'hydrazine réagit sur les sulfates métalliques, donnant des corps semblables à ceux que fournit AzH^3. Ainsi, au sulfate de nickel ammoniacal $SO^4 Ni, 6Az H^3$, correspond le corps $Ni SO^4, 3 Az^2 H^4$, et à $Zn Cl^2, 4 AzH^3$ le corps $Zn Cl^2, 2Az^2 H^4$.

Le sulfate de nickel trihydrazine peut être en quelque sorte comparé au nickel carbonyle, le métal jouant dans les deux combinaisons le rôle d'élément octovalent.

$$Ni\begin{cases} = SO^4 \\ = Az^2H^4 \\ = Az H^4 \\ = Az^2H^4 \end{cases} \qquad Ni\begin{cases} = CO \\ = CO \\ = CO \\ = CO \end{cases}$$

L'hydrazine [1] réagit vivement sur les halogènes. Il se dégage de l'azote, en même temps qu'il se forme un hydracide qui se combine à l'hydrazine en excès en donnant un sel.

L'hydrazine elle-même, enflammée, continue à brûler dans l'air avec une flamme violette.

[1] Curtius et Schultz ; *J. f. p. ch.* (2), tom. XLII, pag. 521.

Le soufre l'attaque énergiquement [1], il se produit de l'$Az\,H^3$ et Az. Le phosphore blanc, en présence de l'eau et de l'air, donne de l'acide phosphoreux ; à l'abri de l'air il semble se former $Ph^4\,H^2$.

Le sodium réagit violemment ; en présence de pétrole, il se dégage H et $Az\,H^3$, il se précipite des flocons bruns qui n'ont pas été analysés.

La propriété la plus remarquable de l'hydrate d'hydrazine est son pouvoir réducteur. Le plus souvent, en agissant sur les solutions métalliques, elle donne le métal lui-même, au sein des liqueurs dans lesquelles tout autre moyen de réduction ne sépare que des oxydes inférieurs.

Le bichromate de potasse [2], le permanganate de potasse, les oxydes de mercure, de cuivre, de plomb, sont réduits violemment par l'hydrazine elle-même.

A cette propriété réductrice est due probablement la toxicité de l'hydrazine et de ses combinaisons, qui agissent aussi bien sur les animaux que sur les végétaux, quel que soit leur degré d'organisation [3]. A 0,2 °/₀₀ elle arrête la germination de l'orge, à 0,1 °/₀₀ elle tue en 24 heures les algues (spyrogyrées, diatomées), empêche le développement des moisissures et des bactéries. A 1 °/₀ elle détruit la levure de bière, à 5 °/₀₀ en 12 heures, les infusoires, la plupart des crustacés et des mollusques inférieurs. $0^{gr},1$ de sulfate d'hydrazine neutralisé par le carbonate de soude, et injecté sous la peau d'un cobaye détermine au bout d'une demi-heure, des convulsions avec paralysie des membres inférieurs, et la mort au bout de deux heures. Chez le lapin avec une dose de $0^{gr},5$ on observe les mêmes phénomènes, la mort survient en 40 minutes. Les propriétés toxiques ressemblent à celles de l'hydroxylamine.

L'hydrate d'hydrazine [4] réagit sur le phénol en solution alcoolique en donnant un corps incolore fusible à 55°-57°, se décompo-

[1] Lobry de Bruyn ; *Comptes rendus des trav. chim. des Pays-Bas*, tom. XV, n° 2, pag. 174.

[2] Lobry de Bruyn ; *loc. cit.*

[3] Lœw ; *Berichte*, tom. XXIII. pag. 3203.

[4] Curtius et Thun ; (*J. f. p. ch.* (2), tom. XLIV, pag. 187.

sant lorsqu'on l'abandonne sous un dessiccateur, auquel on attribue la formule $C^6H^5OH.AzH^2.AzH^2$.

L'hydroquinone [1] en solution éthérée, additionnée d'hydrazine, donne des cristaux blancs fusibles à 154°, très solubles dans l'eau et l'alcool chaud. Ce dernier produit a été analysé et correspond à $C^6H^4(OH)^2.H^4Az_2$.

Sur mes indications, M. Descomps a fait agir en solution alcoolique sur l'hydrate de diammonium, les acides chloranilique et bromanilique. Il a obtenu des corps résultant de la combinaison de deux molécules de base avec une molécule de ces oxyquinones halogénées.

$$C^6 Cl^2 O^2 (OH)^2 \, 2Az^2 H^4 \text{ et } C^6 Br^2 O^2 (OH)^2 \, 2Az^2 H^4$$

L'hydrate d'hydrazine agit sur les iodures alcooliques comme la potasse. Ainsi, l'iodure d'éthyle forme de l'éthylène et non de l'éthylhydrazine.

$$C^2 H^5 I + Az^2 H^4 = C^2 H^4 + Az^2 H^4 HI$$

L'hydrate d'hydrazine en excès réagit sur les aldéhydes [2] en donnant des corps de la formule générale $R - CH = Az - AzH^2$, qui se transforment aisément, même en solution aqueuse, en azines $R - CH = Az - Az = CH - R$.

Les cétones ordinaires [3] donnent dans les mêmes conditions des cétones hydrazines $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = Az - AzH^2$ et des cétazines [4].

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C = Az - Az = C\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$$

Les groupes cétoniques des α-dicétones [5] aussi bien que des acides

[1] *Loc. cit.*

[2] Curtius et Pflug ; *J. f. p. ch.* (2), tom. XLIV, pag. 535.

[3] Id. ; *J. f. p. ch.*, tom. XLIV, pag. 540.

[4] Curtius ; *J. f. p. ch.* (2), tom. XLIV, pag. 96.

[5] Curtius et Thun ; *J. f. p. ch.* (2), tom. XLIV, pag. 168.

α-cétoniques, agissent d'une façon spéciale. L'oxygène est remplacé par le groupe (H Az — AzH)". Ainsi avec le benzyle[1] on aura :

$$C^6H^5 - \underset{\substack{\wedge \\ HAz - AzH}}{C} - CO - C^6H^5 \quad \text{et} \quad C^6H^5 - \underset{\substack{\wedge \\ HAz - AzH}}{C} \text{———} \underset{\substack{\wedge \\ HAz - AzH}}{C} - C^6H^5$$

De même l'acide pyruvique $CH^3 - CO - CO^2H$ donne :

$$CH^3 - \underset{\substack{\wedge \\ HAz - AzH}}{C} - CO^2H - AzH^2 - AzH^2$$

Les éthers des acides mono ou bibasiques, les anhydrides et les chlorures d'acide réagissent sur l'hydrate d'hydrazine en donnant toute une série de composés qui ont été surtout étudiés par Curtius et ses élèves[1]. Ces corps analogues aux amides prennent naissance d'après les réactions :

$$R - CO^2R' + H^2Az - AzH^2 = R'OH + R - CO.AzH - AzH^2$$

$$\begin{matrix} R - CO \\ R - CO \end{matrix} > O + H^2Az - AzH^2 = R - CO^2H + R - CO.AzH - AzH^2$$

$$R - COCl + H^2Az - AzH^2 = R - CO - AzH - AzH^2 + HCl$$

Le premier procédé conduit à un meilleur rendement.

Les éthers des acides bibasiques peuvent donner suivant les conditions de l'expérience :

$$R < \begin{matrix} CO^2R' \\ CO^2R' \end{matrix} + H^2Az - AzH^2 = R < \begin{matrix} COAzH - AzH^2 \\ CO^2R' \end{matrix} + R'OH$$

$$R < \begin{matrix} CO^2R' \\ CO^2R' \end{matrix} + \begin{matrix} H^2Az - AzH^2 \\ H^2Az - AzH^2 \end{matrix} = R < \begin{matrix} COAzH - AzH^2 \\ COAzH - AzH^2 \end{matrix} + 2R'OH$$

Curtius a désigné ces combinaisons sous le nom d'acidyl-hydrazines.

Les éthers des acides β et γ-cétoniques participent à la fois aux deux réactions qui viennent d'être indiquées, pour les cétones d'une part et pour les acides d'autre part. La condensation s'effec-

[1] *Berichte*, tom. 26, pag. 403.

tuant avec une seule molécule d'hydrazine, il en résulte un corps à chaîne fermée, contenant 5 à 6 atomes, dont trois ou quatre de carbone et deux d'azote. La molécule comporte de plus un carbonyle CO, donnant au corps une fonction cétonique de constitution un peu particulière. La réaction générale sera représentée par les formules :

$$H^2Az\diagup^{AzH^2}_{} \; + \; \begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CO - CH^2 \\ | \\ R \end{array} = Az\begin{array}{l}\diagup AzH - CO \\ \qquad\qquad | \\ \diagdown C \;\; - CH^2 \\ \;\;\; | \\ \;\;\; R\end{array} + C^2H^5OH + H^2O$$

$$H^2Az\diagup^{AzH^2} + \begin{array}{l} CO^2 - C^2H^5 \\ \qquad > CH^2 \\ CO - CH^2 \\ | \\ R \end{array} = Az\begin{array}{l}\diagup AzH - CO \\ \diagdown CH - CH^2\end{array} > CH^2 + C^2H^5OH + H^2O$$

pyridazinone substituée.

L'acide acrylique, acide non saturé, agit, d'après Rothenburg, en formant un corps à chaîne fermée

$$H^2Az\diagup^{AzH^2} + \begin{array}{l} CO^2 - C^2H^5 \\ \;\;| \\ CH^2 = CH \end{array} = HAz\begin{array}{l}\diagup AzH - CO \\ \qquad\qquad | \\ \diagdown CH^2 - CH^2\end{array} + C^2H^5OH$$

pyrazolidone

On pourrait rapprocher de cette réaction celle de l'hydrazine sur les éthers de l'acide phtalique[1], en ce sens qu'il se forme un cycle à six atomes, dont deux d'azote et possédant deux carbonyles :

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CO^2.C^2H^5 \\ \diagdown CO^2.C^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} AzH^2 \\ | \\ AzH^2 \end{array} = C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CO - AzH \\ \diagdown CO - AzH \end{array} + 2C^2H^5OH$$

[1] Fœrsterling ; J. f. p. ch. (2) tom. LI, p. 371.

De même on peut comparer aux acidylhydrazines la semicarbazide $CO\langle{}^{AzH - AzH^2}_{AzH^2}$, la carbazide $CO\langle{}^{AzH - AzH^2}_{AzH - AzH^2}$

et les éthers hydrazo-carbamiques et azo-carbamiques [1].

$$\begin{array}{ll} AzH - CO^2C^2H^5 & Az - CO^2C^2H^5 \\ \vert & \Vert \\ AzH - CO^2C^2H^5 & Az - CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Les sels de diazoïque [2] réagissent sur le sulfate d'hydrazine en présence de CH^3CO^2Na. Il se produit la réaction :

$$C^6H^5Az = Az\ SO^4H + H^4Az^2 = C^6H^5Az\langle{}^{Az}_{Az}\Vert + SO^4HAzH^4$$

Azide de Curtius.

HYDRAZINES PRIMAIRES

Ces corps sont les produits monosubstitués de l'hydrazine. Leur histoire est intimement liée à celle des diazoïques dont elles dérivent par hydrogénation ou, comme on le dit assez souvent, par réduction.

$$R\ Az = AzCl + 2H^2 = R\ AzH - AzH^2\ HCl$$

Cette réduction peut s'effectuer avec les bisulfites alcalins. Bamberger et Meyenberg [3] ont montré que la réaction se passe en plusieurs phases, dont on peut isoler les produits correspondants.

$$C^6H^5Az = AzCl + SO^3K^2 = C^6H^5Az = Az.SO^3K + KCl$$

$$C^6H^5Az = Az\ SO^3K + SO^3KH = C^6H^5Az(SO^3K) - AzH - SO^3K$$

$$C^6H^5Az(SO^3K) - AzH\ SO^3K + H^2O = 2SO^3HK + C^6H^5AzH - AzH^2$$

[1] Curtius et Heidenreich ; *J. f. p. ch.* tom. LII, p. 455.

[2] Nœlting et Michel ; *Berichte*, tom. XXVI, p. 88,

[3] *Berichte*, tom. XXX, pag. 374.

La réaction n'est toutefois applicable qu'aux diazoïques de la série aromatique.

Avec les diazoïques de la série grasse, tels que l'éther diazoacétique $C^2H^5CO^2-CH\left\langle \begin{array}{c} Az \\ \| \\ Az \end{array} \right.$ la réaction est, d'après Pechmann, un peu différente

$$C^2H^5CO^2-CH < \begin{array}{c} Az \\ \| \\ Az \end{array} + SO^3HK = C^2H^5CO^2-CH < \begin{array}{l} AzH \\ | \\ Az-SO^3K \end{array}$$

En réalité, elle pourrait être :

$$C^2H^5.CO^2-CH \left\langle \begin{array}{c} Az \\ \| \\ Az \end{array} \right. + SO^3HK = C^2H^5CO_2-CH-Az = AzSO^3K$$

mais le produit formé est incolore, ce qui conduit à exclure la formation d'un diazoïque. Le corps est presque pur du premier jet et le rendement théorique.

L'eau chaude l'hydrolyse avec formation d'éther glyoxylique et de sulfate d'hydrazine.

$$C^2H^5-CO^2-CH < \begin{array}{c} AzH \\ | \\ AzH \end{array} + H^2O = C^2H^5.CO^2-CHO + H^2Az.AzH^2$$

La réduction peut aussi se faire par l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique ammoniacale, ou bien par le chlorure stanneux.

Le second mode de préparation utilisé pour la formation des hydrazines primaires est basé sur la réduction des dérivés nitrosés. C'est aux nitroso-urées substituées que l'on s'adresse.

Ce mode de préparation s'applique surtout aux hydrazines primaires grasses. Le produit qui prend naissance est une semi-carbazide, que l'on peut facilement hydrolyser.

$$\begin{array}{l} CH^3-Az-CO-AzH^2 + 2H^2 = CH^3-Az-CO-AzH^2 + H^2O \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad\; AzO \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; AzH^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH^3-Az-CO-AzH^2 + H^2O = CH^3-AzH + CO_2 + AzH^3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\; AzH^2 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad AzH^2 \end{array}$$

L'hydrolyse se fait sous l'influence des acides, l'acide chlorhydrique par exemple. La base, qui se trouve alors dans la solution en combinaison saline, est mise en liberté par les alcalis et entraînée par la vapeur d'eau. Une ébullition prolongée au réfrigérant à reflux permet d'en séparer l'ammoniaque.

L'hydrazine est purifiée ensuite par transformation en sulfate, qu'on peut faire cristalliser. La base libre provenant de la décomposition du sulfate par les alcalis est desséchée sur la baryte caustique à 100° en tube scellé.

Les hydrazines sont incolores, assez stables à l'état libre. Elles se colorent légèrement à l'air.

Les dérivés de la série grasse sont liquides, solubles dans l'eau, Ceux de la série aromatique ont un point de fusion généralement peu élevé et se dissolvent peu ou pas du tout dans l'eau, mais sont solubles dans l'alcool.

Ils ont le plus souvent des caractères nettement basiques.

Leur propriétés chimiques sont parallèles à celles de l'ammoniaque et ont été surtout étudiées pour la phénylhydrazine.

DÉRIVÉS GRAS.

Méthylhydrazine $CH^3AzH.AzH^2$. — Ce corps a été préparé par Brüning[1] en réduisant la nitrosométhylurée.

C'est un liquide bouillant à 87° sous 754^{mm} de pression, très avide d'eau, fumant à l'air, à odeur de méthylamine. Soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther, la méthylhydrazine attaque la peau, le liège, le caoutchouc et réduit énergiquement la liqueur de Fehling.

Le sulfate $CH^3 - AzH - AzH^2$, SO^4H^2 est en longues aiguilles blanches fusibles à 139°,5, se décomposant à 182°.

Le chlorhydrate formé par le gaz HCl passant dans une solution alcoolique de la base est obtenu par précipitation au moyen de l'éther. Le précipité est en aiguilles jaunes fusibles à 162°.

[1] *Lieb. Ann. chem.*, tom. CCLIII, pag. 5.

La base libre donne, avec l'isocyanate de potasse d'une part, avec le phénylsénévol de l'autre, de la méthylsemicarbazide et de la phénylméthylsemicarbazide.

$H^2Az — CO — AzH—AzHCH^3$ $C^6H^5—AzH—CO—AzH—AzHCH^3$

Le chlorure de benzoyle fournit un dérivé dibenzoylé $CH^3—Az^2H(CO—C^6H^5)^2$ fusible à 143°, peu soluble dans l'eau bouillante, cristallisable dans l'alcool aqueux.

Le chlorure de picryle réagit sur cette hydrazine en donnant une méthylpicrazide $CH^3 Az^2H^2C^6H^2(AzO^2)^3$ fusible à 171° sans décomposition.

Ethylhydrazine $C^2H^5 AzH AzH^2$. — Elle a été obtenue pour la première fois par Fischer, qui a indiqué le mode de préparation des hydrazines de la série grasse.

C'est un liquide mobile doué d'une odeur légèrement ammoniacale, hygroscopique, bouillant à 99°,5.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. A l'air humide, elle émet d'épaisses vapeurs blanches, attaque le liège, le caoutchouc, réduit la liqueur de Fehling, les oxydes d'argent et de mercure.

Elle forme, avec l'acide chlorhydrique, un dichlorhydrate C^2H^5-AzH-AzH^2, 2HCl, qui perd très facilement une molécule d'HCl au bain-marie. Il reste un monochlorhydrate cristallisable. Le sulfate se dépose dans l'alcool bouillant en fines lamelles solubles dans l'eau.

La base se combine aux chlorures d'acides avec élimination d'acide chlorhydrique et aux aldéhydes avec élimination d'eau.

DÉRIVÉS AROMATIQUES.

Phénylhydrazine. — La découverte de la phénylhydrazine par Fischer mit au jour la fonction hydrazinique [1].

[1] *Bul. Soc. chim. de Paris*, tom. XXIV, pag. 564, tom. XXV, pag. 216, tom. XXVI, pag. 287, 288, 363, tom. XXVII, pag. 225, tom. XXVIII, pag. 191, tom. XXX, pag. 82, et pag. 555.

Le corps est obtenu théoriquement par réduction des sels de diazobenzol.

$$C^6H^5Az = AzCl + 2H^2 = C^6H^5AzH - AzH^2HCl$$

L'opération est devenue aujourd'hui industrielle. En réalité, elle est plus complexe que ne l'indique la formule.

On part de l'aniline, que l'on diazote

$$C^6H^5AzH^2 + AzO^2H + HCl = C^6H^5Az = AzCl + 2H^2O$$

En faisant réagir sur le sel de diazoïque formé du bisulfite de sodium, on obtient un phényldiazo-sulfite sodique

$$C^6H^5Az = AzCl + HO - SO - ONa = C^6H^5Az = AzOSOONa + HCl$$

Le dérivé est réduit ensuite en solution acide par la poudre de zinc.

Le chlorhydrate de phénylhydrazine produit est décomposé par un alcali.

Préparation industrielle de la phénylhydrazine[1]. — On traite 45 kilogr. d'aniline par 120 kilogr. d'acide muriatique blanc à 33 % et 60 kilogr. d'eau. Après agitation d'une demi-heure, le tout est abandonné au refroidissement jusqu'au lendemain, dans une enceinte de glace. On ajoute alors par petites quantités à la solution de chlorhydrate d'aniline 35 kilogr. de nitrite de sodium dissous dans 70 kilogr. d'eau, en ayant soin de maintenir la température à + 5° par immersion, dans le liquide, de bidons pleins de glace (200 kilogr. de glace en hiver, 250 kilogr. en été suffisent pour les doses précédentes). On coule alors toute la masse dans une solution de sulfite de sodium faite dans les proportions :

Sulfite de sodium à 35°B	230 kilogr.
Eau	50 —
Soude caustique à 36°B.......	105 —

[1] C'est à l'obligeance de MM. Givaudan et Trouillat que je dois les détails indiqués ici ; je leur en exprime toute ma reconnaissance.

La liqueur ne doit pas devenir alcaline. Dans le cas contraire, il faudrait ajouter de l'acide chlorhydrique ou mieux du bisulfite.

Lorsque le mélange est effectué, on porte la température à 50°. La réduction du diazoïque se fait en saupoudrant la surface du bain de 35 kilogr. de poudre de zinc. On laisse la température s'élever à 85°, et, si la liqueur n'est pas parfaitement décolorée, on ajoute de 5 à 10 kilogr. d'acide chlorhydrique. Après un repos d'une demi-heure, le liquide décanté est séparé du zinc, qu'on lave deux fois à l'eau ; les eaux de lavage sont jointes au liquide de décantation.

Le chlorhydrate de phénylhydrazine formé, versé dans l'acide chlorhydrique du commerce en quantité égale environ au tiers du liquide à traiter, se précipite. Par un repos de quatre à sept jours, la température s'abaisse à 25°, on coule alors sur un filtre à crins plats où les cristaux s'égouttent, puis ils sont essorés dans des sacs en drap.

Traitement en base.— Le chlorhydrate est chauffé au bain-marie à 50° et traité par 85 kilogr. de soude à 36°B. Lorsque la masse est devenue liquide, il se produit entre la soude et la couche huileuse de phénylhydrazine formée une couche noire émulsionnée, d'où l'on peut encore retirer par agitation avec la benzine, de 8 à 10 kilogr. de base sèche. La majeure partie de la phénylhydrazine décantée est desséchée pendant un jour sur de la soude caustique solide.

Essayée ensuite au laboratoire et mélangée avec les produits de fabrication antérieure, elle permet d'obtenir des liquides dont on connaît la teneur moyenne en base. 45 kilogr. d'aniline donnent ainsi 39 à 41 kilogr. d'hydrazine aromatique.

Pour la purifier on sature le chlorhydrate en solution aqueuse, par de la soude, et on agite avec de l'éther ; l'évaporation de la liqueur éthérée laisse l'hydrazine brute qui, séchée sur du carbonate de soude, est rectifiée par cristallisation.

Récemment préparée, la phénylhydrazine est un liquide huileux incolore, d'odeur aromatique faible, bouillant à 233-234° sous 750^{mm} de pression. Dans un mélange réfrigérant, la base se solidifie en lamelles brillantes, fondant à 23°, de densité 1,091 à 21°. Elle

est peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans les alcalis. Elle se mêle en toutes proportions à l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme, la benzine. La ligroïne la dissout peu, la vapeur d'eau l'entraîne un peu plus difficilement que l'aniline.

Sels de phénylhydrazine. — Bien que renfermant deux atomes d'azote, la phénylhydrazine forme une seule série de sels ne contenant qu'une molécule d'acide.

Le chlorhydrate $C^6 H^5 Az^2 H^3 H Cl$ cristallise dans l'alcool en lamelles soyeuses assez solubles dans l'eau chaude, moins solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'acide chlorhydrique. On peut le sublimer sans décomposition, il réduit les sels d'or, d'argent, de platine et de mercure.

Le sulfate $C^6 H^5 Az^2 H^3 SO^4 H^2$ est en fines lamelles blanches très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le nitrate est assez soluble dans l'eau.

Le métaphosphate [1] $Ph O^3 H. H^3 Az^2 C^6 H^5$ (Schlömann), est un précipité de couleur rose, insoluble dans l'eau et les dissolvants organiques, mais très soluble avec décomposition dans les lessives alcalines, l'ammoniaque et les acides,

Le picrate en fines aiguilles jaunes se produit quand on mélange une solution éthérée de phénylhydrazine et d'acide picrique. Il est assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau. Il se décompose à 100° ; à une température supérieure il détone avec flamme.

L'oxalate est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud. Wriess [2] a obtenu le formiate et le lactate en faisant agir la base sur les acides en solution éthérée et à froid. Ces deux sels fondent respectivement à 89° et 102°.

Causse [3] a indiqué qu'une solution alcoolique d'acide tartrique, additionnée de phénylhydrazine et précipitée par l'éther, conduit

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 1020.
[2] *Ibid.*, tom. XXVII, pag. 1521.
[3] *Bul. Soc. de Chim. de Paris*, tom. XV, pag. 661.

à un corps correspondant à la formule qu'il appelle le bitartrate de phénylhydrazine.

$$\begin{array}{l} Az<^{HC^4H^6O^6}_{C^6H_5} \\ | \\ Az<^{HC^4H^6O^6}_{H} \end{array}$$

La potasse alcoolique et l'hydrate de baryte donnent les sels

$$\begin{array}{l} Az<^{HCO^2H\ (CHOH)^2—CO^2K}_{C^6H^5} \\ | \\ Az<^{H\ CO^2H—(CHOH)^2—CO^2H}_{H} \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} Az<^{HCO^2H\ (CHOH)^2\ CO^2}_{C^6H^5} \\ | \\ Az<^{HCO^2H\ (CHOH)_2\ CO^2}_{H} \end{array}\right\rangle Ba$$

L'acide dissout facilement l'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 Il se produit un émétique.

$$\begin{array}{l} Az<^{H\ CO^2H—CHOH—CHO.SbO—CO^2H}_{C^6H^5} \\ | \\ Az<^{H.CO^2H—(CHOH)^2—CO^2H}_{H} \end{array}$$

Le même corps acide subit à 100° une déshydratation

$$\begin{array}{l} Az<^{H—CO\ \ H—(CHOH)^2—CO^2—}_{C^6H^5} \\ | \\ Az—H.CO^2H—(CHOH)^2—CO^2H \end{array}$$

Il se combine à l'acide chlorhydrique

$$\begin{array}{l} Az<^{H.CO^2H—(CHOH)^2—CO^2H}_{C^6H^5} \\ | \\ Az<^{H.CO^2H—(CHOH)^2—CO^2H}_{H.HCl} \end{array}$$

Il convient de remarquer que la plupart des produits provenant de l'acide tartrique droit, font tourner à gauche le plan de la lumière polarisée.

Action des réactifs. — La phénylhydrazine n'est que difficilement attaquée par les réducteurs [1] (Etain et acide chlorhydrique, amalgame de sodium, poudre de zinc et acide).

Toutefois la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique finissent par la réduire à chaud. Il y a formation de $Az\,H^3$ et $H^2\,Az\,C^6\,H^5$.

La base réduit la liqueur de Fehling à froid avec dégagement d'azote, formation d'aniline et de benzine (Fischer).

En opérant à l'ébullition avec deux molécules de phénylhydrazine et une quantité de liqueur cuprique correspondant à deux atomes d'oxygène, on obtient de la benzine et du phénol [2]

$$2C^6H^5Az - AzH^2 + O^2 = 2Az^2 + H^2O + C^6H^6 + C^6H^5OH$$

L'acide arsénieux, $Mn\,O^4K$, $Cr\,O^3$ en solution aqueuse, transforme, d'après Œchsner de Coninck [3], la phénylhydrazine en phénol. Il se dégage de l'azote, tandis que les agents d'oxydation sont réduits.

En solution acide, la phénylhydrazine retourne au type diazoïque sous l'influence d'agents d'oxydation tels que l'oxyde jaune de mercure et le ferricyanure de potassium.

En solution neutre et à froid, elle est transformée par le nitrite de sodium en nitrosophénylhydrazine

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - \underset{\displaystyle AzO}{\underset{|}{Az}} - AzH^2 \end{array}$$

Avec le phénol et l'acide sulfurique concentré, ce dérivé nitrosé donne la réaction de Liebermann [4].

[1] E. Fischer ; *Lieb. Ann. Chem.* tom. CCXXXIX, pag. 248.

[2] Stracke et Kitt. *Mon. f. Chem.*, tom. XIII, p. 316.

[3] *C. R.*, avril 1898 et décembre 1898.

[4] Le phénol et l'acide sulfurique additionnés d'un peu d'acide nitreux donnent une coloration bleue qui se produit également avec les nitroso-phénols ou avec un mélange de base nitrosé, de phénol et d'acide sulfurique.

A chaud et en solution acide, il se fait de la diazobenzolimide $C^6 H^5 Az^3$. En solution étendue et froide, il se forme une grande quantité de sel de diazobenzène, 80 % environ du rendement théorique [1].

Le chlorure de chaux décompose cette hydrazine en produisant de l'azote, de l'azobenzène $C^6 H^5 - Az = Az - C^6 H^5$ et du benzène [2].

Le chlorure de thionyle réagit sur la phénylhydrazine. Il se forme une thionylphénylhydrazone [3],

$$C^6H^5 - AzH - Az = SO$$

Le trichlorure de phosphore a donné à Michaelis et Osser [4] le

corps $Ph \begin{cases} Az - AzHC^6H^5 \\ AzH - AzHC^6H^5 \end{cases}$ phosphohydrazide — hydrazone et la

phosphodihydrazide $HOPh(AzH - AzH\,C^6 H^5)^2$, qui pourrait provenir de l'action de l'eau sur le premier corps.

Le chlorure de phosphényle $C^6 H^5 Ph Cl^2$ conduit à de la phosphényl-phénylhydrazone $C^6H^5 - Ph = Az - AzH . C^6H^5$ fusible à 152°, se dissolvant dans l'éther acétique chaud et le chloroforme mais peu soluble dans l'alcool froid.

Avec l'oxychlorure et le sulfochlorure de phosphore, il se forme la phosphorylphénylhydrazide $PhO(AzH - Az H . C^6 H^5)^3$ et la thiophosphorylphénylhydrazide $Ph S(Az H - Az H . C^6 H^5)^3$ fondant respectivement à 196° et 154°. L'eau a pour effet de substituer dans le dernier corps un atome d'oxygène à un atome de soufre.

Le chlorure d'arsenic et le chlorure de bore fournissent des combinaisons moléculaires $(C^6H^5AzH\text{-}AzH^2)\,Me\,Cl^3$.

La base réagit en solution alcoolique sur certains chlorures et

[1] Altschul ; *J. f. p. ch.*, tom. LIV, pag. 496.
[2] Brunner et Pilet ; *Berichte*, tom. XXX, pag. 284.
[3] Michaelis et Rull ; *Berichte*, tom. XXIII, pag. 474.
[4] Michaelis et Osser ; *Lieb. an. Chem.*, tom. CCLXX, pag. 123.

bromures métalliques et sur les azotates de la série magnésienne en donnant de véritables combinaisons ammoniées [1].

$$Zn Br^2 (C^6H^5AzH - AzH^2)^2 \qquad (AzO^3)^2CO\,2(C^6H^5AzH\,AzH^2)\,H^2O$$

Les iodures et bromures alcooliques la transforment en bromo et iodo-alcoylates. Avec l'iodure d'éthyle par exemple on aura :

$$C^6H^5AzH - AzH^2 + C^2H^5I = C^6H^5-\underset{C^2H^5\ \ I}{AzH} - AzH^2$$

iodure qui se transforme en éthylphénylhydrazine dissymétrique par les alcalis. Ce corps est identique à celui que l'on obtient par réduction de la nitrosoéthylphénylamine

$$C^6H^5 - \underset{\substack{|\\C^2H^5}}{Az} - AzO$$

Une seconde molécule d'iodure alcoolique peut d'ailleurs se fixer sur l'hydrazine substituée obtenue : mais c'est là une réaction appartenant à une hydrazine secondaire.

Les dérivés aromatiques halogénés réagissent aussi. Par exemple, le chlorure de picryle $Cl - C^6H^2(AzO^2)^3$ produira une hydrazine secondaire symétrique nitrée.

$$C^6H^5AzH - AzHC^6H^2(AzO^2)^3$$

Les aldéhydes se combinent avec la phénylhydrazine. Ces combinaisons ont reçu le nom d'hydrazones [2].

[1] Ville et Moitessier (*C. R.* tom. CXXIV, pag. 1242), et Moitessier (*C. R.*, t. CXXIV, pag. 1306 et tom. CXXV, p. 183).

[2] *Bul. Soc. Chim.* de Paris, tom. XLIII, pag. 574.

$$R - COH + H^2Az - AzHC^6H^5 = H^2O + R - CH = Az - AzHC^6H^5$$

Les dérivés de la série grasse cristallisent difficilement, tandis que les dérivés de la série aromatique se concrètent avec facilité.

Le glyoxal donne deux fois la réaction et fournit un dihydrazone.

$$C^6H^5AzH - Az = CH - CH = Az - AzHC^6H^5$$

Les acétones se conduisent d'une façon analogue.

Les α dicétones peuvent fournir deux séries de corps. Ainsi, avec le benzyle, on peut avoir :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - C = Az - AzHC^6H^5 \\ \quad\quad\quad\ | \\ C^6H^5 - CO \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C^6H^6 - C = Az - AzHC^6H^5 \\ \quad\quad\quad\ | \\ C^6H^5 - C = Az - AzHC^6H^5 \end{array}$$

L'action des aldoses et des cètoses indiquée par Fischer est des plus intéressante. Ainsi le glucose donne non seulement une hydrazone

$$CH^2OH\,(CHOH)^4CH = Az - AzHC^6H^5$$

mais encore une dihydrazone par oxydation sous l'influence d'une molécule d'hydrazine de la fonction alcoolique du carbone voisin, et fixation d'une molécule de phénylhydrazine sur l'oxygène acétonique ainsi produit.

$$\begin{array}{l} CH^2OH - (CHOH)^3 - C - CH = Az - AzHC^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ Az - AzHC^6H^5 \end{array}$$

Balbiano d'une part, E. Rœthner [1] de l'autre, ont étudié l'action de l'oxyde d'éthylène à 100° sur la phénylhydrazine. En distillant dans le vide, la partie principale de l'opération, passant à 180°-187° sous 10 millim. de pression, on recueille le composé $C^6H^5Az^2H^2CH^2 - CH^2OH$. C'est donc l'oxéthylphénylhydrazine.

[1] *Mon. f. Chem.*, tom. XV, pag. 665.

L'épichlorhydrine [1] se conduit d'une manière analogue, mais la partie chlorée intervenant à son tour, la chaîne se ferme, et on obtient un dérivé phénylé de l'oxypyrazolidine.

$$HOH.C\!<\!\begin{array}{l}CH^2 - AzH\\ \quad\;\;|\\ CH^2 - Az - C^6H^5\end{array}$$

qu'un excès de base décompose :

$$HOHC\!<\!\begin{array}{l}CH^2-AzH\\ \quad\;|\\ CH^2-AzC^6H^5\end{array} + H^3Az^2C^6H^5 = H^2O + AzH^3 + H^2AzC^6H^5 + CH\!<\!\begin{array}{l}CH=Az\\ \quad\;|\\ CH-AzC^6H^5\end{array}$$

D'après Just[2], la phénylhydrazine décompose à 100°-150° les aldoximes et les acétoximes, avec mise en liberté d'hydroxylamine et formation d'une hydrazone

$$R\text{-}CH{=}AzOH + H^2Az{-}AzHC^6H^5 = R\text{-}CH{=}Az^2H.C^6H^5 + H^2AzOH$$

Polonowsky[3] a montré qu'il n'en est pas de même avec les dioximes et les acétoximes. La glyoxime et la diphénylglyoxime agissent à chaud et en solution alcoolique en donnant deux combinaisons

$$\begin{array}{l}CH = AzOH\\ |\\ CH = AzOH\end{array}\; H^2Az{-}AzHC^6H^5 \text{ et } \begin{array}{l}C^6H^5{-}C = AzOH\\ \qquad\;\;|\\ C^6H^5{-}C = AzOH\end{array}\; H^2AzAzHC^6H^5$$

Il en est de même avec la β naphtoquinone dioxime.

Les chlorures d'acides monobasiques réagissent sur la phénylhydrazine en donnant des corps que l'on appelle des hydrazides.

$$R - COCl + H^2Az - AzH - C^6H^5 = R - COAzH - AzH.C^6H^5$$

Le chlorure de carbonyle produit un dérivé uréique qui est la carbazide.

$$COCl^2 + \begin{array}{l}H^2Az - AzH\,C^6H^5\\ H^2Az - AzH\,C^6H^5\end{array} = 2HCl + CO\!<\!\begin{array}{l}AzH - AzH\,C^6H^5\\ AzH - AzH\,C^6H^5\end{array}$$

[1] Gerhard ; *Berichte*, t. XXIV, pag. 352.
[2] *Berichte*, tom. XX, pag. 1205.
[3] *Ibid.*, tom. XXI, p. 182.

Avec le chlorure de thionyle on a la thiocarbazide [1]

$$CS<\begin{matrix} AzH - AzH.C^6H^5 \\ AzH - AzH.C^6H^5 \end{matrix}$$

avec les acides bibasiques [2] on conçoit l'existence des deux combinaisons.

$$\begin{matrix} CO - AzH - AzH.C^6H^5 \\ | \\ R \\ | \\ CO - AzH - AzH\,C^6H^5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO.AzH \\ | \quad | \\ R \quad | \\ | \quad | \\ CO.AzC^6H^5 \end{matrix}$$

Avec le chlorure de succinyle, c'est la première combinaison qui se produit ; avec le chlorure de phtalyle, c'est surtout la seconde.

L'anhydride carbonique, le sulfure et l'oxysulfure de carbone [3], donnent des carbazinates, des thiocarbazinates ou des oxythiocarbazinates de phénylhydrazine, d'après les réactions:

$$CO^2 + 2H^2Az - AzH\,C^6H^5 = CO<\begin{matrix} OAzH^3 - AzHC^6H^5 \\ AzH - AzH\,C^6H^5 \end{matrix}$$

$$CS^2 + 2H^2Az - AzH\,C^6H^5 = CS<\begin{matrix} SAzH^3 - AzH\,C^6H^5 \\ AzH - AzHC^6H^5 \end{matrix}$$

$$COS + H^2Az - AzHC^6H^5 = CS<\begin{matrix} OAzH^3 - AzH.C^6H^5 \\ AzH - AzHC^6H^5 \end{matrix} \text{ ou } CO<\begin{matrix} SAzH^3 - AzHC^6H^5 \\ AzH - AzH\,C^6H^5 \end{matrix}$$

Les anhydrides d'acides bibasiques et en particulier de succinyle (acides bibasiques 1,4) conduisent à des imides phénylhydraziniques.

$$\begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix}>O + H^2Az - AzHC^6H^5 = \begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix}>Az - AzHC^6H^5 + H^2O$$

Cependant l'anhydride pyrocinchonique [4] donne en solution

[1] Freund et Goldschmidt ; *Berichte*, tom. XXI, pag. 1240.
[2] Freund et Wischewiansky ; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2494.
[3] Heller ; *Lieb. ann. chem.*, tom. CCLXIII, pag. 269.
[4] Otto et Holst ; *J. p. f. Ch.*, tom. XLII, pag. 62.

benzénique la phénylhydrazide-pyrocinchonate de phénylhydrazinium

$$\begin{array}{l} CH^3 - C - COAzH - AzHC^6H^5 \\ \quad\;\; \| \\ CH^3 - C - CO^2.AzH^3 - AzHC^6H^5 \end{array}$$

réaction analogue à celle de l'anhydride carbonique et du sulfure de carbone.

Avec le chlorure de pyrocinchonyle on a, au contraire, le corps

$$\begin{array}{l} CH^3 - C - CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad > Az - AzHC^6H^5 \\ CH^3 - C - CO \end{array}$$

Le chloromalonate d'éthyle mélangé à de la phénylhydrazine a fourni à Burmeister et Michaëlis [1] le dérivé

$$C^6H^4 < \begin{array}{l} Az = AzH^2 \\ CO > CH - CO^2C^2H^5 \end{array}$$

En même temps qu'une partie de la phénylhydrazine est réduite en benzine, azote et hydrogène.

Les β diacétones peuvent réagir sur deux molécules de phénylhydrazine et donner une dihydrazone, mais elles réagissent avec plus de facilité sur une seule molécule avec élimination de deux molécules d'eau. Il se forme des pyrazols

$$\begin{array}{c} CH^3 - CO - CH^2 - CO - CH^3 \\ + \\ H^2Az - AzH - C^6H^5 \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} CH^3 - C - CH^2 - CO - CH^3 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\; Az - AzH.\ C^6H^5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH^3 - C - CH^2 \\ \qquad\; \| \qquad | \\ \qquad\; \| \qquad CO - CH^3 \\ \qquad Az \\ \qquad\;\; \backslash \\ \qquad\;\; AzHC^6H^5 \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} CH^3 - C - CH \\ \qquad\; \| \quad\; \| \\ \qquad Az \quad C - CH^3 \\ \qquad\;\; \vee \\ \qquad\;\; Az \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; C^6H^5 \end{array}$$

[1] *Berichte*, tom. XXIV, pag. 1800.

Avec les éthers β cétoniques on a des pyrazolones ou oxypyrazols

$$
\begin{array}{l}
CH^3 - CO - CH^2 \\
\quad + \qquad\quad | \\
\qquad\qquad CO^2\,C^2H^5 \\
H^2Az \\
\quad \diagdown \\
\quad\; AzH \\
\quad\;\; | \\
\quad\; C^6H^5
\end{array}
\quad = \quad
\begin{array}{l}
CH^3 - C - CH^2 \\
\qquad \| \quad\;\; | \\
\qquad Az \;\; CO + H^2O + C^2H^5OH \\
\qquad\;\; \vee \\
\qquad\;\; Az \\
\qquad\;\;\; | \\
\qquad\;\; C^6H^5
\end{array}
$$

Les nitrosophénols[1] traités par la phénylhydrazine sont réduits en aminophénols. Cette réduction, qui a été indiquée par Fischer et Walcker[2] pour le nitrosophénol, se produit avec le nitrosothymol, le nitroso-βnaphtol, le 4-nitroso-1-naphtol.

La nitrosodiméthylaniline est réduite en tétraméthyldiamidoazoxybenzène

$$(CH^3)^2Az - C^6H^4 - \underbrace{Az - Az}_{O} - C^6H^4 - Az\,(CH^3)^2$$

En solution alcoolique il se forme même de la diméthylamidodiphénylamine:

$$C^6H^5AzH - C^6H^4 - Az\,(CH^3)^2$$

Les acides acylcyanacétiques[3] $C^nH^{2n+1}CO - \underset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{CH}} - CO^2 - R$ agissent sur la phénylhydrazine d'après l'équation

$$C^nH^{2n+1}CO - \overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{CH}} - CO^2R + 2C^6H^5 - AzH - AzH^2 = \begin{array}{l} C^nH^{2n} \text{———————} COH - \overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{CH}} - CO^2R \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ AzH - AzHC^6H^5 \;\; AzH - AzHC^6H^5 \end{array}$$

[1] Plancher; *Gaz. chim. ital.*, tom. XXV (II), pag. 379, et *Bul. Soc. chim. de Paris*, tom. XVIII, pag. 236.

[2] *Berichte*, tom. XXI, pag. 2609.

[3] *Bul. Soc. chim. de Paris*, tom. XV, pag. 131.

de telle sorte que l'on peut admettre qu'ils interviennent avec leur forme tautomère

$$C^{n-1}H^{2n-1}\,CH = COH - \underset{|}{\overset{CAz}{CH}} - CO^2R$$

Les benzoylcyanacétates alcooliques, au contraire, produisent des combinaisons moléculaires

$$C^6H^5 - CO - \underset{CAz}{\underset{|}{CH}} - CO^2R,\ 2\ AzH^2 - AzHC^6H^5$$

Le cyanogène en solution alcoolique donne de la diamidine phénylhydrazinique (Fischer)

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - AzH - AzH - C = AzH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - AzH - AzH - C = AzH \end{array}$$

dont la constitution ne paraît cependant pas parfaitement établie (Widmann).

Si on mélange le cyanogène bien exempt de chlore avec la phénylhydrazine en évitant toute élévation de température, il se formera une cyanamide hydrazinique, que Pellizari et Tivoli [1] ont appelée l'anilcyanamide

$$C^6H^5\,AzH - AzH - CAz$$

C'est une base très instable, se polymérisant par la moindre élévation de température, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et qui n'a pu être analysée à cause de son instabilité. Son chlorhydrate, fusible à 170-171°, se transforme facilement au contact de l'eau en phényl-semicarbazide de Fischer, fusible à 170-171°.

L'ammoniaque réagit sur l'anilcyanamide. Il se produit non une guanidine mais la dianildicyanodiamide.

$$\begin{array}{l} Az \equiv C - Az - AzH.C^6H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \quad HAz = C - AzH - AzHC^6H^5 \end{array}$$

[1] *Rendiconti d. R. Ac. dei Lincei*, 1892, tom. I, pag. 152.

En chauffant pendant une demi-heure à 120° une molécule de phénylhydrazine et de carbodiphénylimide [1], on obtient un corps qui, lavé à l'alcool, est blanc. Il rougit à l'air, fond à 204°. Il correspond à l'une des formules :

$$C^6H^5 - AzH - AzH^2, C \begin{smallmatrix} = Az\,C^6H^5 \\ = Az\,C^6H^5 \end{smallmatrix} \text{ ou } C^6H^5\,AzH - Az = C < \begin{smallmatrix} AzH - AzH.C^6H^5 \\ AzH - AzH.C^6H^5 \end{smallmatrix}$$

Ruhemann [2], en faisant agir la potasse sur la phénylhydrazine et le chloroforme en solution alcoolique, a préparé une base $C^{14}H^{12}Az^4$ à laquelle l'auteur attribue la formule [3] d'une diphényltétrazine.

La tétrachloracétone se transforme en une dihydrazone (Lewy et Witte).

$$CO < \begin{smallmatrix} CH = Az - AzH\,C^6H^5 \\ CH = Az - AzH\,C^6H^5 \end{smallmatrix}$$

Cette dernière, oxydée par l'acide azotique, a donné une osotétrazone

$$CO < \begin{matrix} CH = Az - Az - C^6H^5 \\ | \\ CH = Az - Az - C^6H^5 \end{matrix}$$

La phénylhydrazine, sous l'influence des acides chauffés à 180-200°, subit une transformation moléculaire en paraphenylène-diamine [3].

D'après Seyewetz [4], la phénylhydrazine ne se combine pas aux monophénols.

Or, si l'on se rappelle que Curtius et Thun ont obtenu un dérivé phénolique de l'hydrazine, il y a lieu de se demander si le radical C^6H^5 de la phénylhydrazine n'intervient pas pour empêcher la réaction ; il y aurait là un fait comparable à celui qui sera indiqué pour les hydrazines primaires et secondaires (1.1) réagissant sur les aldoses et les cétoses.

[1] Wessel ; *Berichte*, tom. XXI, pag. 2272.
[2] *Transac.*, 1888, pag. 850.
[3] Thiele et Wheeler ; *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 1538.
[4] *C. R.* tom. CXIII, pag. 264.

Les diphénols (résorcine et hydroquinone) donnent des combinaisons provenant de l'union, sans élimination d'aucun élément, d'une molécule de diphénol et de deux molécules de phénylhydrazine [1].

Personnellement, j'ai fait essayer et j'ai essayé, en collaboration avec M. Descomps, l'action des acides bromanilique et chloranilique sur la phénylhydrazine [2]. Ces diphénols donnent des combinaisons analogues à celles de Seyewetz ; mais on peut les obtenir sous deux formes isomériques, l'une d'un rouge violacé parfaitement cristallisée, infusible, mais décomposable par la chaleur, qui se forme par le mélange des solutions hydroalcooliques des deux composants ; l'autre d'un gris perle, à peine teinté de rouge, formée de fines aiguilles paraissant incolores au microscope, infusibles, mais aussi décomposables par la chaleur.

La nature de cette isomérie encore inconnue fait l'objet de travaux que nous poursuivons.

Les triphénols semblent se combiner plus difficilement à la phénylhydrazine. Cependant Bœyer et Kochendœrfer ont préparé avec la phloroglucine le corps $C^6H^3(OH)^3(C^6H^5AzH-AzH^2)^3$ tandis que Seyewetz n'a pu combiner le pyrogallol.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE

Neufel [3] et Wilgerodt [4] et ses collaborateurs, les préparent par le procédé ordinaire en réduisant les diazoïques halogénés.

Hantsch et Singer [5] font agir l'acide chlorhydrique sur les dérivés benzoylés des diazoïques aromatiques, le produit d'addition s'isomérise, le chlore se place en position ortho.

Neufel pensait qu'il était impossible d'obtenir des dérivés halogénés de la phénylhydrazine par l'action directe des halogènes.

[1] *Loc. cit.*, et Bœyer et Kochendœrfer ; *Berichte*, tom. XXII, pag. 2189.

[2] *C. R.*, 31 octobre 1898, et *Bul. Soc. chim.*, 3e série, tom. XXI, pag. 72.

[3] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXLVIII, pag. 93.

[4] *Berichte*, tom. XXIV, pag. 1660.

[5] *Berichte* tom. XXX, pag. 319.

Cependant Fischer d'une part, Michaëlis[1] d'autre part et enfin Vaubel[2] et Meyer[3] ont montré que le brome agissant sur des solutions d'acidylphénylhydrazine, rendues acides par H Cl, déterminent la formation de dérivés bromés.

O. *chlorophénylhydrazine.* — Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine. Son chlorhydrate traité par le chlorure de picryle donne la picryl-o. chlorophénylhydrazine en prismes rouges fusibles à 170°.

Les hydrocarbures s'unissent à ce dernier produit. Il se forme des combinaisons moléculaires qu'une température de 100° décompose.

P. *chlorophénylhydrazine*[4]. — Aiguilles blanches fusibles à 83° brunissant à la lumière. Le dérivé provenant du chlorure de picryle se présente sous deux formes isomériques :

1° Variété stable rouge : elle se forme par la réaction ordinaire en solution alcoolique chaude. Elle est en cristaux rouge brillant, prismatiques, se décomposant à 174-175° ;

2° Variété instable jaune : Produite en solution chloroformique froide, elle se décompose à 170-171°. L'ébullition avec les dissolvants neutres la font passer à la variété stable.

Par oxydation avec l'acide chromique en solution acétique ou avec une solution alcoolique d'iode, les deux variétés se transforment en une même azoïque $(Az O^2)^3 C^6 H^2 Az = Az C^6 H^4 Cl$ qui fond à 138-139°.

2-5-*dichloro-phényl-4-hydrazine*[5] $\underset{(2-5)}{Cl^2} - C^6 H^4 \underset{(4)}{AzH} - AzH^2$. — Ce sont de fines aiguilles fusibles à 105°, qui réduisent énergiquement la liqueur de Fehling.

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2190.
[2] *Journ. f. p. ch.*, tom. XLIX, pag. 540.
[3] *Lieb. An chem.*, tom. CCLXXII, pag. 214.
[4] *J. f. p. ch.*, tom. XLIII, pag. 482.
[5] Zettel ; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2471.

P. bromophénylhydrazine. — Longues aiguilles solubles dans la benzine, l'alcool, le chloroforme, fondant à 106°.

1-2-dibromo-plényl-5-hydrazine. — Elle fond à 97°.

3-4-dibromo-1-phénylhydrazine.— Le chlorhydrate fond à 200°, le nitrate à 163°. Le picrate est en tables orangées fusibles à 174°.
Son dérivé benzylidénique se dissout dans l'alcool et l'éther, il fond à 123°.

2-4-dibromo-phényl-1-hydrazine.— Elle diffère de la précédente par son point de fusion 146°. Elle est soluble dans la benzine, le chloroforme, l'alcool chaud. Son hydrazone acétonique est constituée par des aiguilles blanches fondant à 54°.

1-2-3-4-tétrabromophényl-6-hydrazine. — Elle cristallise de la ligroïne, fond à 167°. Son chlorhydrate est stable. Les hydrazones aldéhydique et acétonique sont solides.

P. iodo-phényl-hydrazine.— Aiguilles soyeuses blanches, fondant à 103°. L'hydrazone de l'aldéhyde et de l'acétone ont respectivement les points de fusion 114°, 107°.

1-2-diiodo-phényl-4-hydrazine.— Aiguilles soyeuses fondant à 112°.

DÉRIVÉS NITRÉS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE

D'après Curtius et Dedichen [1], les dérivés halogénés de la série aromatique sont sans action même à haute température sur hydrazine ; mais les dérivés nitro-halogénés donnent des produits de substitution nitrés.

Enfin, Kraus et Bamberger [2] préparent les nitro-phénylhydrazines par réduction des diazoïques des nitranilines.

La *p.-nitrophénylhydrazine* fond à 157°.

[1] *J. f. p. ch.*, tom. L, pag. 241.
[2] *Berichte*, tom. XXIX, pag. 1829.

La 2-4- *dinitro-phényl-1-hydrazine* fond à 198° en se décomposant. Elle réduit à froid, mieux encore à chaud, la liqueur ammoniacale d'argent. Son chlorhydrate est décomposable par l'eau et la chaleur.

L'azotate fond à 158-160°.

Le sodium en solution alcoolique se substitue à un hydrogène. Le dérivé sodique $(AzO^2)^2 C^6H^3 AzNa — AzH^2$ est en masse rouge amorphe.

En présence de traces de SO^4H^2, elle se condense en hydrazone avec les aldéhydes.

1-2-4-*trinitro-phényl-6-hydrazine*.— L'hydrazine se combine au chlorure de picryle avec élimination de HCl et formation de ce corps.

Il est cristallisé, rouge, fond à 186°. Il se dissout facilement dans l'alcool chaud.

OXYPHÉNYLHYDRAZINES

Elles prennent naissance par le procédé habituel de préparation des hydrazines. Leurs dérivés alcoylés ont été étudiés par Stolz [1], et Altschul [2]. Attilio Purgotti [3] a préparé des dérivés nitroxyalcoylés par l'action de la trinitrorésorcine diéthylique sur l'hydrazine.

La *p. méthoxyphénylhydrazine* fond à 133°,5.

La *p. éthoxyphénylhydrazine* fond à 74°. Son chlorhydrate est soluble dans l'eau. La soude la décompose.

2-4-6-*trinitro-m.-éthoxyphénylhydrazine*, fond à 173° en un liquide qui se décompose avec un fort dégagement gazeux.

Sulfure de phénylhydrazine. — Ruhl [4] a obtenu la thiophénylhydrazine en partant de la thioaniline

$$S<\begin{matrix} C^6H^4AzH^2 \\ C^6H^4AzH^2 \end{matrix}$$

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 1663.
[2] *Ibid.*, tom. XXV, pag. 1842.
[3] *Gaz. chim. ital.*, tom. XXV (II), pag. 497.
[4] *Berichte*, tom. XXIII, pag. 3482.

Ce corps est en lamelles jaunâtres fusibles à 115°, se décomposant à 130°. Il est difficilement soluble dans l'eau froide, plus aisément soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'éther et la benzine froide. La base réduit la liqueur de Fehling même à froid.

Son chlorhydrate et son sulfate s'obtiennent aisément par voie directe sous forme cristalline.

Elle s'unit à deux molécules d'aldéhyde benzoïque.

TOLYLHYDRAZINES $CH^3 - C^6H^4 - AzH - AzH^2$

O. tolylhydrazine ou *O. crésylhydrazine* (Bœsler)[1].

Elle est en tables incolores, fusible à 56°. Elle s'oxyde à l'air, en brunissant.

Elle est peu soluble dans la ligroïne, mais se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Son chlorhydrate $C^7H^{10}Az^2HCl, H^2O$ est en aiguilles soyeuses. Il perd son eau de cristallisation à 100°. L'azotate est très soluble dans l'eau et l'alcool.

P. tolylhydrazine. — Elle a été préparée par Fischer. Elle cristallise en lamelles fusibles à 81°, bouillant à 244. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

XYLYLHYDRAZINE.

Klauber[2] a préparé par le procédé ordinaire une α métaxylylhydrazine $(CH^3)^2{}_{(1\ 3)} - C^6H^3\ AzH - AzH^2{}_{(4)}$.

HYDRAZINES DU BIPHÉNYLE.

Phényl-o-phénylhydrazine[3] ou Biphényl-o hydrazine :

$$C^6H^5{}_{(1)} - C^6H^4 - AzH\ AzH^2{}_{(2)}$$

La base est en prismes fusibles à 88°. Son chlorhydrate forme des cristaux incolores.

[1] *Bul. Soc. chim.*, tom. XXXIX, pag. 81.

[2] *Mon. f. Chem.*, tom. II, pag. 282.

[3] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXIX, pag. 257.

Phényl p.-phénylhydrazine [1] **ou biphényl-p.-hydrazine.**

$C^6H^5(_1) - C^6H^4AzH - AzH^2(_4)$

Elle est peu soluble dans l'eau chaude, la ligroïne, assez soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool chaud.

La semicarbazide fond à 182° et se dissout dans SO^4H^2 concentré avec coloration bleue.

NAPHTYLHYDRAZINES.

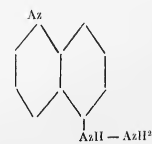
α **Naphtylhydrazine**[2]. — Cristaux fusibles à 116-117°, distillant vers 203° sous 20 millim. de pression.

β **Naphtylhydrazine**. — Elle fond à 124-125° et peut être distillée sans decomposition même à la pression ordinaire.

QUINOLÉYLHYDRAZINES.

O. Quinoléylhydrazine. — Elle a été obtenue par Bottiger[3]. Elle est en aiguilles fondant à 64°. Les sels sont aisément cristallisables. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling.

Anaquinoléylhydrazine [4].



[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 3105.
[2] Fischer; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXXXII, pag. 236.
[3] *Berichte*, tom. XXIV, pag. 3276.
[4] *Chem. Soc.*, tom. LXII, pag. 782.

Son chlorhydrate contient deux molécules de HCl correspondant aux fonctions hydrazinique et quinoléique. Ce sont de belles aiguilles jaune citron, qui brunissent à 225° et fondent à 248°.

La solution aqueuse de ce corps traité par la soude donne une coloration rouge sang due à la formation de monochlorhydrate, puis la couleur vire au blanc verdâtre en même temps que l'hydrazine se précipite. Cette base, aprés cristallisation dans l'eau, forme de belles aiguilles jaunes fusibles à 150-151°. La solution aqueuse réduit la liqueur de Fehling avec dégagement d'azote. Elle est insoluble dans le pétrole, peu soluble dans la benzine, un peu plus soluble dans l'éther, aisément soluble dans l'alcool.

HYDRAZINES PRIMAIRES A FONCTION ACIDE

Elles ont été préparées par Wilhem Traube et Longinescu[1] en réduisant les acides isonitroaminés correspondants. Elles sont solubles dans l'eau, mais presque insolubles dans l'alcool et l'éther. Elles ne paraissent pas s'unir aux alcalis. On peut les condenser avec les aldéhydes, les acétones, l'éther acétylacétique.

DÉRIVÉS DE LA SÉRIE GRASSE.

Acide α hydrazine propionique. — $H^2Az - AzH.CH<^{CO^2H}_{CH^3}$. Cet acide forme des paillettes fusibles à 160°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, les acides. Il cristallise en lamelles blanches fusibles à 180°, très solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse possède une réaction faiblement acide et réduit la liqueur de Fehling et l'azotate d'argent ammoniacal.

Son chlorhydrate est une poudre blanche cristalline, son dérivé benzylidénique fond à 106°.

Cet acide se combine à l'éther acétylacétique en donnant un dérivé pyrazolonique.

[1] *Berichte*, tom. XXIX, pag. 670.

Hydrazine de l'acide butyrique $H^2Az—AzH—CH<^{CO^2H}_{C^2H^5}$ fond à 208°. Sa combinaison benzylidénique fond à 125°.

Hydrazine de l'acide valérianique $H^2Az—AzH.CH<^{CO^2H}_{C^3H^7}$ fond à 125°. Sa combinaison benzylidénique est fusible à 116°.

DÉRIVÉS DE LA SÉRIE AROMATIQUE.

Acide phénylhydrazine acétique

$$\begin{array}{l} C^6H^5 — CH — CO^2H \\ \qquad\quad | \\ \qquad AzH — AzH^2 \end{array}$$

Petits prismes fusibles à 196°. La combinaison benzylidénique est peu soluble dans l'eau. Avec l'aldéhyde salicylique il se produit un dérivé fusible à 134°, soluble dans l'alcool et l'éther.

Elbers[1] a obtenu un acide répondant à la même formule en réduisant, en solution alcaline par l'amalgame de sodium, l'hydrazone de l'acide phénylglyoxylique. Ce corps fondrait vers 258° en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau froide, l'éther, le sulfure de carbone, assez soluble dans la benzine, très soluble dans l'alcool. Il réduit à froid les liqueurs alcalines de cuivre et d'argent.

Ces deux corps ne formeraient-ils pas des stéréoisomères, CH étant asymétrique ?

Acides hydrazine-benzoïques. — On connaît les trois dérivés o. m. p.

L'*acide o.* est en fines aiguilles incolores moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que dans l'eau. Sa solution est décomposée par la liqueur de Fehling.

Le chlorhydrate est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther (Fischer). Chauffé à 220° dans une atmosphère d'anhydride carbonique, il perd deux molécules d'eau et donne une pyrazolidone.

[1] *Encyclopédie chimique*, tom. VIII, pag. 723.

$$C^6H^4\langle{}^{CO^2H}_{AzH - AzH^2} = C^6H^4\langle{}^{CO}_{AzH}\rangle AzH + H^2O$$

Le sel sodique est en lamelles argentées.

Acide m. — Lamelles hexagonales fusibles à 186° peu solubles dans l'eau.

L'acide azoteux le convertit en imide diazobenzoïque.

Le chlorhydrate en lamelles allongées se dissout peu dans l'eau.

Le sel barytique est soluble.

Acide p. — Il est soluble dans l'eau bouillante, cristallise en fines aiguilles. Il fond à 220-225°, et se dédouble en phénylhydrazine et acide carbonique.

HYDRAZINES PRIMAIRES AROMATIQUES A FONCTION ACIDE ÉTHYLÉNIQUE

Ac. o. hydrazine cinnamique. — Cet acide n'est pas stable et se transforme spontanément en anhydride, qui fond à 227° et se volatilise sans décomposition. Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles incolores. Les alcalis le précipitent de sa solution aqueuse. Il ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre et d'argent.

Ac. Hydrazine-benzène-sulfonique.— La diazotation et la réduction à froid par le chlorure stanneux du diazoïque de l'acide m. amidophényl-sulfonique a permis à Limpricht[1] de préparer l'hydrazine correspondante

$$H^2Az - AzH_{(1)}C^6H^4SO^3H_{(3)}, 2H^2O$$

qui se combine à l'aldéhyde benzoïque.

[1] *Berichte*, tom. XXI, pag. 3409.

Par l'action de l'acide nitreux en solution alcoolique l'hydrazine sulfonée donne un acide métatriazophényl-sulfonique

$$Az^3 - C^6H^4 - SO^3H$$

DIHYDRAZINES PRIMAIRES

La combinaison tétrazoïque du di-o-diamidophényle réduite se transforme, d'après Tauber[1], en carbazol et en diphénylène-o-dihydrazine

$$H^2Az - AzH - C^6H^4 - C^6H^4 - AzH - AzH^2$$

Cette hydrazine a une grande tendance à se transformer en diphénylène-diazine. La transformation s'effectue à 150° en présence de HCl étendu

$$\text{(diphényle)} + 2HCl = 2\,AzH^4Cl + \text{(diphényle)}$$

H²Az — AzH AzH — AzH² Az = Az

La base est en feuillets jaune pâle fusibles à 110° peu stable. Son sulfate répond à la formule $C^{12}H^{14}Az^4SO^4H^2,H^2O$.

HYDRAZINE PRIMAIRE A FONCTION GUANIDINE

Amido-guanidine[2] $HAz = C <^{AzH^2}_{AzH - AzH^2}$

En réduisant la nitroso-guanidine de Jousselin[3], il se produit de l'amidoguanidine.

On traite 200 gr. de nitroso-guanidine par 700 gr. de poudre de zinc et autant d'eau et de glace, puis on ajoute 204 gram. d'acide acétique cristallisable ; la température ne doit pas dépasser 0° au

[1] *Berichte*, tom.. XXIX, pag. 2270.

[2] J. Thiele ; *B. S. ch.*, tom. X, pag. 466, et *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXX, pag. 1 et 641.

[3] *Bul. Soc. chim. de Paris*, tom. XXX, pag. 186.

début, mais on la laisse ensuite atteindre 40°. Quand une partie de la prise d'essai n'est plus colorée en rouge par un sel ferreux et la soude (réaction de la nitroso-guanidine), on filtre et on évapore la solution en ajoutant un acide minéral en quantité équivalente à l'acide acétique à déplacer.

L'hydrate d'hydrazine réagit aisément à 40-45° sur la nitroso-guanidine avec production d'amidoguanidine.

$$\mathrm{HAz{=}C}{<}\substack{\mathrm{AzH{-}AzO}\\ \mathrm{AzH^2}} + \mathrm{H^2Az{-}AzH^2} = \mathrm{HAz{=}C}{<}\substack{\mathrm{AzH{-}AzH^2}\\ \mathrm{AzH^2}} + \mathrm{H^2O} + \mathrm{Az^2}$$

L'amidoguanidine libre est soluble dans l'eau, l'alcool, insoluble dans l'éther.

Elle se présente en masse cristalline rougissant à l'air.

Le chlorhydrate très soluble dans l'eau, non déliquescent, peu soluble dans l'alcool, cristallise dans celui-ci en prismes volumineux fusibles à 169°

Le chloroplatinate $(CH^6Az^4)^2H^2PtCl^6$ se précipite de sa solution alcoolique.

Le nitrate $CH^6Az^4HAzO^3$ est avec le picrate le sel le moins soluble. Il cristallise en lames brillantes fusibles à 144°; 100 p. d'eau à 15° en dissolvent 10 p. 75.

Le sulfate $(CH^6Az^4)^2SO^4H^2,H^2O$ en aiguilles se décompose à la température de fusion 207-208°.

Le nitrate d'amidocuproguanidine $(CH^5Az^4)^2Cu(AzO^3H)^2$ forme un précipité cristallin violet, obtenu en mélangeant les solutions de 7 molécules d'acétate de guanidine et d'une molécule de nitrate de cuivre et d'acétate de sodium. AzH^3 le dissout avec dégagement de gaz et précipitation d'oxyde de cuivre. Le sulfate $(CH^5Az^4)^2CuSO^4H^2$ constitue un précipité cristallin violet.

Le nitrate d'acétylamidoguanidine $C^3H^8Az^4OAzO^3H,H^2O$ se produit lorsqu'on chauffe une solution de nitrate d'amidoguanidine dans l'acide acétique cristallisable. Peu soluble dans l'eau et l'alcool, il cristallise en prismes fusibles à 83° dans son eau de cristallisation. Celle-ci se dégage déjà à 55-60°. Le sel fond ensuite à 142-143°.

L'amidoguanidine est dédoublée par ébullition avec les acides

étendus ou les alcalis en $CO^2, 2AzH^3, Az^2H^4$ avec production intermédiaire de semicarbazide.

$$HAz = C < \begin{matrix} AzH - AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} + H^2O = AzH^3 + O = C < \begin{matrix} AzH - AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}$$

$$O = C < \begin{matrix} AzH - AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} + H^2O = CO^2 + AzH^3 + H^2Az - AzH^2$$

Avec SO^4H^2 le sulfate d'hydrazine obtenu est de 90 % de la nitroguanidine employée.

L'amidoguanidine et ses sels réagissent sur les aldéhydes.

Les lamelles argentées de benzylidéneamidoguanidine fusibles à 178°, peu fusibles dans l'eau, se dissolvent dans l'alcool froid.

La diazotation du nitrate conduit au sel de diazoguanidine, très soluble dans l'eau, fusible à 129°. Il est plus stable que les diazoïques en général.

Le chlorhydrate se prépare comme le nitrate.

HYDRAZINES SECONDAIRES (1.1) OU DISSYMÉTRIQUES

On qualifie de dissymétriques les hydrazines bisubstituées dans lesquelles les deux radicaux substituants sont soudés au même atome d'azote. Cette dénomination pouvant faire croire à une symétrie de la molécule, dans les dérivés opposés (hydrazines symétriques), il vaut mieux les désigner sous les noms d'hydrazines secondaires (1.1) et hydrazines secondaires (1. 2).

Les hydrazines secondaires (1. 1) peuvent être divisées en hydrazines grasses, hydrazines aromatiques et hydrazines mixtes.

Fischer a d'abord préparé ces corps en réduisant par la poudre de zinc en solution azotique les dérivés nitrosés des amines secondaires.

Paal et Bodewig [1] en chauffant du chlorure de nitrotoluène avec de la phénylhydrazine substituent le radical $(AzO^2\ C^6\ H^4\ CH^2)'$ à l'atome d'hydrogène directement uni à AzC^6H^5. Il se forme ainsi le dérivé (1.1), mais il se produit également l'hydrazine secondaire (1.2).

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 2896.

Le dérivé formylé[1] de la phénylhydrazine, additionné de sodium, puis d'iodure alcoolique permet aussi la substitution de l'alcoyle au même atome d'hydrogène. Une réaction analogue avait été indiquée par Michaelis au moyen des iodures alcooliques et de la phénylhydrazine sodée. Enfin Widmann[2] a montré que la phénylhydrazine acétylée traitée par un radical halogéné fournit une substitution en 1.

Ces hydrazines sont des liquides plus ou moins épais distillant sans décomposition, surtout sous pression réduite.

Elles réduisent difficilement ou pas du tout la liqueur de Fehling.

Elles peuvent néanmoins former encore des hydrazones avec les aldéhydes et les acétones, mais ne paraissent pas pouvoir transformer les aldoses en osazones.

Ce sont encore des bases assez énergiques, capables de former des sels stables en présence de l'eau.

Le nitrite de sodium en solution acide les décompose avec formation d'amine secondaire correspondante.

L'action des oxydants tels que l'oxyde jaune de mercure détermine le départ de deux molécules d'hydrogène, entre deux molécules d'hydrazine. Les corps produits sont de la forme

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>Az - Az = Az - Az<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$$

Ils ont reçu le nom de tétrazones.

HYDRAZINES GRASSES

(1.1) **Diméthyhydrazine** $(CH^3)^2 = Az—AzH^2$. — C'est un liquide volatil, à odeur ammoniacale, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle réduit la liqueur de Fehling comme les hydrazines aromatiques, mais se distingue de celles-ci par une plus grande stabilité.

Les sels halogènès sont volatils sans décomposition.

[1] Freer et Shermann ; *Am. J.*, tom. XVIII, pag. 562.
[2] *Lieb. Ann. Chem.*, tom. CCLXX, pag. 108.

Le chlorure de platine donne un précipité jaune clair

$$2[(CH^3)^2Az—AzH^2,HCl]PtCl^4.$$

Ce sel est soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. En solution chaude alcaline, il se décompose avec dégagement de gaz et mise en liberté de platine (Fischer).

Diéthylhydrazine.— Liquide mobile à odeur ammoniacale, soluble à la fois dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans la potasse concentrée. Elle est également soluble dans le chloroforme et la benzine, bout à 96-99°.

Le chlorhydrate est déliquescent, très soluble dans l'eau. Le picrate forme de fines aiguilles peu solubles. Le nitrite de sodium décompose le sulfate avec formation de diéthylamine.

Le chloroplatinate $(C^8H^{12}Az^2HCl)^2PtCl^4$ est en aiguilles solubles dans l'eau.

L'iodure d'éthyle donne de l'iodéthylate. La liqueur de Fehling oxyde cette base, en fournissant de l'azote, de l'eau et de la diéthylmine.

Les oxydants énergiques à froid donnent la diéthyltétrazone

$$(C^2H^5)^2AzH—Az=Az—AzH(C^2H^5)^2$$

La **Méthylbutylhydrazine** [1] est un liquide incolore à odeur d'amine, bouillant à 50°,5 — 51° sous 18mm. D=0,8092 à 15°.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Par oxydation en solution éthérée par HgO, on obtient la tétrazone. Celle-ci bout à 119-120° sous 18mm et constitue une liqueur à odeur faiblement alcaline de densité 0,8798 à 15°. Elle est très soluble dans l'eau, possède une réaction alcaline, ne réduit pas la liqueur de Fehling même à l'ébullition, mais réduit au bout de quelques jours AzO^3Ag.

HYDRAZINES AROMATIQUES

Diphénylhydrazine $(C^6H^5)^2Az—AzH^2$. — La base obtenue par l'action de la soude sur le sel est une huile jaunâtre s'épaississant

[1] Franchimont et H. Van ; *R. des travaux chim. des Pays-Bas*, tom. XIV, pag. 317.

à — 17°. Elle se décompose partiellement à la distillation en diphénylamine, azote et produits résineux. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, très peu soluble dans l'eau. Elle réduit à peine la liqueur de Fehling, sans doute à cause de sa faible solubilité. L'acide sulfurique concentré à une douce chaleur la colore en bleu foncé. L'addition d'eau précipite la base presque inaltérée.

L'azotite de sodium en solution acide et froide donne du protoxyde d'azote et de la nitrosodiphénylamine

$$(C^6H^5)^2 Az - AzH^2 + 2AzO^2H = Az^2O + (C^6H^5)^2 Az{-}AzO + 2H^2O$$

Elle ne se transforme pas en benzidine comme son isomère l'hydrazobenzine. Le perchlorure de fer, l'oxyde mercurique, la transforment en tétraphényltétrazone $(C^6H^5)^2Az{-}Az{=}Az - Az\,(C^6H^5)^2$.

Benzyl-phényl-hydrazine[1]. — Elle avait été déjà préparée par Autrech. Elle constitue un liquide épais quand elle est récemment préparée, mais qui se prend bientôt en masse cristalline fusible à 21°. Le dérivé acétylé fond à 121°, la tétrazone à 100°.

Le chlorure de thionyle conduit à un dérivé $C^{13}H^{11}Az{-}Az{=}SO$, qui cristallise en gros prismes jaunes fusibles à 65°.

Orthonitrobenzylphénylhydrazine

$$AzO^2(_2).C^6H^4.CH^2(_1) - \underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{Az}} {-\!\!-\!\!-} AzH^2$$

La base fond à 12°. Elle est insoluble dans l'eau, la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'éther acétique, l'acétone, la benzine.

Le chlorhydrate est stable, très peu soluble dans HCl concentré, dans l'eau et l'alcool froids, très soluble dans ces derniers dissolvants chauds. Il se dissocie par une grande quantité d'eau et fond à 196—198°. L'ébullition avec l'acide formique donne le dérivé formylé.

[1] Philips ; *Berichte*, tom. XX, pag. 2485.

La réduction de cette base nitrée permet d'obtenir le dérivé aminé.

O. Aminobenzylphenylhydrazine $H^2Az — C^6H^4\ CH^2\ Az — AzH^2$.
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C^6\ H^5$

Busch[1] l'a préparée en traitant par la poudre de zinc l'o. nitro benzylphénylamine nitrosée

$$\underset{(2)}{AzO^2} — C^6H^4 — \underset{(2)}{CH^2} — \underset{\substack{|\\C^6H^5}}{AzH} — AzO$$

Ce corps fond à 102° et bout à 254°.

C'est une base forte qui donne avec les acides minéraux et organiques des sels stables. Elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent. Elle forme avec l'aldéhyde benzoïque un dérivé fusible à 148-150°.

L'oxychlorure de carbone la transforme immédiatement en un dérivé cyclique à 7 atomes.

HYDRAZINES MIXTES.

Méthylphénylhydrazine. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{CH^3}{>}Az — AzH^2$. — Séchée sur du carbonate de potasse et distillée, elle bout à 222-224° sous 715^{mm} de pression. Elle reste liquide à — 17°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et la ligroïne ; l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone la dissolvent en toutes proportions. Elle distille avec la vapeur d'eau, ne réduit la liqueur de Fehling qu'à chaud.

Parmi ses sels, le sulfate seul cristallise bien.

Elle se combine aux iodures alcooliques pour donner des iodures d'hydrazinium quaternaires.

[1] *Berichte*, tom. XXV. pag. 2896.

L'acide azoteux la décompose en protoxyde d'azote et nitrosométhylaniline.

L'oxyde jaune de mercure et le ferricyanure de potassium la transforment en diméthyldiphényltétrazone.

Le chlorure de thionyle [1] donne $C^7H^8Az—Az=SO$ en aiguilles jaunes fusibles à 77°.

Ethylphénylhydrazine. — La base forme des sels solubles et stables à l'ébullition. Elle constitue une huile qui distille sans décomposition, et qui se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine. Elle est peu soluble dans l'eau. Elle réduit à froid l'oxyde de mercure et la liqueur de Fehling. Il se produit avec cette dernière de la diéthyldiphényltétrazone.

Le chlorhydrate est en lamelles brillantes incolores.

Le bromure d'éthyle la transforme en iodure d'hydrazinium quaternaire.

Le chlorure de thionyle [2] donne une huile aromatique.

Isopropylphénylhydrazine [3] $H^2Az — Az\begin{smallmatrix}<C^6H^5\\ <CH<\begin{smallmatrix}CH^3\\ CH^3\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$

Elle est liquide, bout à 125° sous 172^{mm} et à 233 sous 760^{mm}. Son chlorhydrate fond à 135°, et la tétrazone à 85°.

La semicarbazide obtenue par l'action de l'isocyanate de phényle est fusible à 116°.

L'isobutylphénylhydrazine bout à 193-195° sous 179^{mm}.

L'isoamylphénylhydrazine bout à 210° sous 760^{mm}.

Ethyl-β-naphtylhydrazine [4]. — Huile distillable dans le vide. Sa structure dissymétrique est prouvée par l'oxyde jaune de mercure, qui donne surtout de l'éthyl-β-naphtylamine.

[1] Michaelis ; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXX, pag. 108.
[2] *Id.*; *Lieb. An. Chem.*, tom. CLXX, pag. 108.
[3] *Berichte*, tom. XX, pag. 2485.
[4] Fred. Hauff; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLIII, pag. 24.

Ethylène phénylhydrazine[1]. $\begin{matrix} H^2Az \\ C^6H^5 \end{matrix}>Az-CH^2-CH^2-Az<\begin{matrix} AzH^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}$

Elle cristallise en prismes ou en feuillets jaune pâle, fusibles à 90°, se dissout difficilement dans l'alcool froid, mais facilement dans l'alcool chaud. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles soyeuses. La base se condense facilement avec deux molécules d'aldéhyde, le produit de l action de l'aldéhyde ordinaire fond à 82°.

Son dérivé benzylidénique fond à 193°. Ce dernier est difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, il cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles.

Hydrazine de la série polyméthylénique.

Ethyl-menthyl-hydrazine gauche[2].

Ce corps bout à 150°-151° sous 50mm, il peut aussi être distillé à la pression ordinaire à 243-246°

D = 0,8866 ; son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -62°$; l'indice de réfraction n = 1,46603 ; la réfraction moléculaire $n_m = 61,96$.

Ce corps s'oxyde facilement à l'air en présence de KO H ; la chaleur aidant, elle réduit AzO^3Ag ammoniacal et donne un miroir. Les combinaisons avec les aldéhydes et les acétones sont liquides.

Le chlorhydrate d'éthyl-menthylhydrazine s'obtient difficilement pur. En évaporant la solution chlorhydrique d'hydrazine, il reste un sirop incristallisable, retenant un excès de HCl même dans le vide sur la chaux sodée. A 110° le liquide sirupeux perd H^2O et HCl, et par refroidissement on a une masse cristalline, qui après avoir été desséchée dans le vide à 100°, présente assez exactement la composition $\begin{matrix} C^{10}H^{19} \\ C^2H^5 \end{matrix}>Az-AzH^3Cl$. Ce sel est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, très peu soluble dans l'éther de pétrole; si on fait passer HCl gazeux dans une solution d'hydrazine dans le pétrole, le chlorhydrate se dépose à l'état liquide.

[1] Burchard et Michaelis ; *Berichte*, tom. XXI, pag. 3202.

[2] Kijner ; *Journ. de la Société de physique et de chimie russe*, tom. XXVII pag. 529.

Le chlorure de platine donne avec le chlorhydrate contenant un excès d'HCl un précipité jaune devenant rouge.

L'azotite de potassium fournit avec le chlorhydrate d'éthyl menthylhydrazine de la nitroséthylmenthylamine avec dégagement de gaz, sans doute Az^2O.

HYDRAZINES SECONDAIRES (1.2) OU SYMÉTRIQUES.

Ces corps peuvent être considérés comme de l'hydrazine dans laquelle deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux radicaux monovalents, reliés chacun à un des atomes d'azote. L'expression d'hydrazine symétrique qui éveille dans l'esprit l'idée de symétrie de la molécule est vicieuse, puisque les deux radicaux peuvent ne pas être identiques. Il vaut mieux employer celle d'hydrazine (1.2), ces deux chiffres désignant chacun l'un des azotes. On a souvent aussi appelé ces corps des hydrazoïques

$$R - Az\,H - H\,Az - R'$$

Elles se préparent par un procédé tout à fait général, en réduisant les composés azoïques correspondants. La réduction s'opère par le zinc et l'acide acétique, par le zinc en solution alcaline ou très fréquemment encore en traitant les azoïques par l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique et ammoniacale.

On les a également préparées en traitant la phénylhydrazine par les éthers bromhydriques.

Au point de vue physique, ces hydrazines sont pour la plupart des composés très bien cristallisés, incolores ou peu colorés, insolubles dans l'eau, mais relativement solubles dans les dissolvants neutres.

Les réducteurs puissants tels que l'amalgame de sodium les scindent en deux molécules d'amine.

Elles réduisent à chaud la liqueur de Fehling.

Une oxydation ménagée les transforme en dérivés azoïques. L'action de l'oxygène de l'air est quelquefois suffisante pour opérer

cette réaction. Si l'oxydation est poussée plus loin, on a un composé oxyazoïque ou azoxique

$$\underset{\text{O}}{\text{R} - \text{Az} - \overset{\vee}{\text{Az}} - \text{R}'}$$

Les aldéhydes réagissent sur ces hydrazines pour donner des matières colorantes qui, sulfonées, sont utilisées dans l'industrie et désignées sous le nom d'hydrazoïnes [1].

$$C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5 + C^6H^5 - CHO = C^6H^5 - Az - Az - C^6H^5 \quad (\vee \; CH - C^6H^5)$$

Une des propriétés les plus intéressantes des hydrazines secondaires (1.2) est leur transformation isomérique sous l'influence des acides. Traitées par les acides minéraux à chaud, elles sont transformées en bases dérivées du bi-phényle. L'acide sulfurique semble opérer le mieux cette transformation moléculaire d'après l'équation:

$$C^6H^5AzH - AzH - C^6H^5 = H^2Az - C^6H^4 - C^6H^4 - AzH^2$$

Le groupement AzH^2 se place en position para relativement au point d'attache des deux noyaux benzéniques (Zinin et Hoffmann). Les hydrazines substituées dans lesquelles la position para est libre se prêteront, par suite, de préférence à cette transformation.

Si dans l'un des noyaux benzéniques l'hydrazine porte en position para un groupement empêchant la liaison en ce point, un seul des noyaux se retourne, et il en résulte une base dérivée de la diphénylamine. P. Jacobson[2] et W. Fischer[3] les premiers ont fait connaître cette deuxième transformation en étudiant de près une base dérivée du benzhydrazophénétol par transposition moléculaire sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Cette base, préparée par Bohn, fut considérée par lui comme dérivant du biphényle et, plus tard, par Nœlting et Werner[4] comme

[1] *Berichte*, tom. XXIX, pag. 254.

[2] *Ibid.*, tom. XXV, pag. 995, et *Bull. Soc. chim.*, 3e série, tom. VIII, pag. 796.

[3] *Bull. Soc. chim.*, 3e série, tom. IV, pag. 788.

[4] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 681.

ayant une constitution analogue à la diphéniline. Jacobson et W. Fischer, après de nombreux travaux, sont arrivés à la conclusion que cette base devait être considérée comme un dérivé de l'ortho-amido-diphénylamine possédant l'une des formules :

$$C^2H^5O\langle\quad\rangle - AzH - \langle\overset{AzH^2}{\quad}\rangle \qquad C^2H^5-O\langle\overset{AzH^2}{\quad}\rangle - AzH - \langle\quad\rangle$$

(I) (II)

Poursuivant leurs études sur la constitution de ces dérivés, Jacobson, Fertzch et W. Fischer[1] ont opéré la synthèse des deux composés ci-dessus, et ont pu identifier le second avec la base de Bohn ; ils ont donc d'une manière définitive attribué au produit de transformation du benzenhydrazophénétol la constitution représentée par le schéma (II). Cette base jouit de certaines propriétés de l'ortho-amido-diphénylamine. On a donné le nom de transformation semibenzidinique ou semidinique à cette transposition. Mais tout ne se borne pas à la production d'une base dérivée de l'orthodiphénylamine. On a constaté que la semi-transformation benzidinique du benzéne-hydrazophénitol s'opérait dans deux sens, suivant que le noyau renfermant l'éthoxyle ou celui qui en est dépourvu subissait la rotation (Jacobson, Henrich et Klein[2]). Avec le dérivé de l'orthodiphénylamine, on obtient donc aussi un dérivé de la p. diphénylamine représenté par le schéma :

$$C^2H^5O\langle\quad\rangle - AzH - \langle\quad\rangle AzH^2$$

Il est à remarquer que ce dernier corps ne se forme qu'en petite quantité. On a proposé le nom d'orthosémidine et de parasémidine pour ces bases.

Mais tout hydrazobenzène para monosubstitué est-il susceptible de transposition semidinique, et la nature des substituants a-t-elle une influence sur le mode de transposition ?

Fertsch[3] a étudié à ce point de vue le parachlorhydrazobenzène

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 681.
[2] *Ibid.*, tom. XXVI, pag. 688.
[3] *Ibid.*, tom. XXVI, pag. 699.

et n'a pu isoler qu'une très petite quantité d'orthosémidine. Kunz[1] a obtenu avec la para-acétyl-amidohydrazobenzène le para-acétyl-diamidodiphénylamine et avec le paradiméthyl-amido-hydrazobenzène une diamine primaire dérivée du biphényle.

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2Az - C^6H^3(AzH^2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad C^6H^4AzH^2 \end{array}$$

De ces expériences, il résulte que non seulement la position, mais aussi la nature des substituants ont une influence déterminée sur ces phénomènes.

Des transformations analogues ont été observées aussi par d'autres auteurs, et l'on trouve, dans les travaux de Witt et Schmidt, d'O. Fischer, de Hepp et de Taüber, une confirmation de ces faits. Ce dernier[2] a observé que la paratolidine provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le parahydrazotoluène n'était autre qu'une o. amido-ditolylamine.

$$CH^3 \langle\;\rangle - AzH - \langle\;\rangle \quad (CH^3 \text{ en haut, } AzH^2 \text{ en bas du second noyau})$$

Pour généraliser cette question, M. P. Jacobson a entrepris, avec ses élèves[3], l'étude des produits de réduction des cinq dérivés isomères monométhyliques du benzène-azophénétol. Sans entrer dans les détails, il convient de signaler un fait important. Le dérivé hydrazoïque correspondant au paratoluène azo-phénétol

$$C^2H^5O \langle\;\rangle - AzH - AzH - \langle\;\rangle CH^3$$

c'est-à-dire celui où, dans les deux noyaux, les positions para sont occupées, est susceptible de transposition semidinique. Ce fait est

[1] *Bull. Soc. chim.*, tom. X, pag. 643.
[2] *Berichte*, tom. XXV, pag. 1019.
[3] *Ibid.*, tom. XXVI, pag. 699.

intéressant à signaler, la disposition symétrique des substituants en position para relativement aux groupes AzH-AzH devant entraîner, selon toute probabilité, une scission de la molécule plutôt qu'une transposition.

Après avoir étudié les produits de transposition d'un grand nombre de composés analogues où le groupe éthoxy occupe la position para dans l'un des noyaux, les auteurs sont arrivés à la conclusion que la présence d'une substitution dans la position ortho par rapport à AzH-AzH entrave la transformation orthosemidinique dans certains cas, ou ne provoque que le dédoublement de la molécule.

Le mécanisme de la transformation semidinique est bien connu, mais on ne connaît pas toujours la structure des corps qui en résultent.

On peut diviser les hydrazines (1.2), comme celles du groupe précédent.

HYDRAZINES GRASSES

Deux corps de ce groupe seulement sont connus, l'éthane-hydrazo-éthane d'Harries et le méthane-hydrazo-méthane.

Méthane-Hydrazo-Methane[1]. CH^3-AzH-AzH-CH^3. — Harries et Klamt l'ont préparé par la méthode qui sera exposée pour l'éthane-hydrazo-éthane. Le rendement est meilleur et les dérivés mieux cristallisés. Ont été préparés : le sulfate, le chlorhydrate, le picrate, le chloroplatinate, ainsi que le dérivé benzoylé et la thiosemicarbazide.

Ethane-Hydrazo-Ethane[2] C^2H^5-AzH-HAz-C^2H^5

La formylhydrazine est traitée par le sodium et précipitée ensuite par l'acétate basique de plomb. La combinaison plombique prend naissance :

$$\begin{array}{c} CHO - Az - Az - CHO \\ \diagdown\!\diagup \\ Pb \end{array}$$

L'iodure d'éthyle transforme ce sel en

$$CHO - AzC^2H^5 - C^2H^5Az - CHO$$

[1] *Bull. Soc. chim.*, tom. XIV, pag. 1290. *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 503.
[2] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 2276.

Ce dernier est hydrolysé par l'acide chlorhydrique fumant. Pratiquement, la diformylhydrazine, en solution aqueuse refroidie traitée par deux molécules de sodium en solution alcoolique, puis par une solution basique d'acétate de plomb, donne la combinaison plombique. On mélange celle-ci avec du sable fin et un peu de magnésie, puis on introduit le tout dans un tube. On verse par dessus de l'iodure d'éthyle, et on chauffe à 110° pendant 20 heures en tube scellé. Le sable, maintenant la porosité de la masse, permet à la réaction de s'opérer complétement. Quant à la magnésie, elle absorbe l'acide iodhydrique qui se forme. Le produit de l'opération est abandonné à l'air pour permettre l'évaporation de l'iodure d'éthyle en excès. On traite ensuite par l'éther ; la solution éthérée abandonne par évaporation une huile qui renferme l'éthane-hydrazo-éthane avec de l'éthylhydrazine. Cette dernière est précipitée par un courant d'acide chlorhydrique. Le liquide saturé par la potasse est enfin distillé.

L'éthane-hydrazo-éthane est un liquide limpide réfringent mobile bouillant à 84°-86° sous la pression 754^m. Il réduit vivement la liqueur de Fehling à une douce chaleur, le nitrate d'argent à froid ; il attaque le caoutchouc et possède les propriétés attribuées par Fischer à l'éthylhydrazine.

Il se combine à deux molécules d'acide chlorhydrique pour donner un sel fondant à 160° en se décomposant, peu soluble, mais cependant un peu plus que le sel correspondant de l'éthylhydrazine.

L'oxydation par l'oxyde de mercure ne transforme pas cet hydrazoique en tétraéthyltetrazone comme la diéthylhydrazine(1.1) ; on ne connaît qu'imparfaitement les produits de l'oxydation. L'odeur, très nettement perceptible, du mercure éthyle semble confirmer la réaction.

$$C^2H^5 - AzH - AzH - C^2H^5 + HgO = Hg(C^2H^5)^2 + Az^2 + H^2O$$

L'action de l'acide nitreux donne avec l'éthylhydrazine de la diéthylamine, de l'azote et de l'eau ; avec l'éthane-hydrazo-éthane au contraire se produit une combinaison nitrosée et du nitrite d'éthyle.

HYDRAZINES AROMATIQUES.

Hydrazobenzol $C^6H^5AzH - AzH - C^6H^5$. — Hofmann[1], en 1863, a découvert ce corps dans les produits provenant de l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'azobenzène ou l'azoxybenzène. On avait cru d'abord que la benzidine était le produit direct de cette réaction, mais il est démontré qu'elle n'en constitue qu'un produit secondaire.

On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique et ammoniacale d'azobenzène. Le liquide est décoloré ; par addition d'eau on obtient un précipité cristallisé, doué d'une odeur camphrée. Le corps est purifié par deux ou trois cristallisations dans l'alcool.

L'hydrazobenzol se forme aussi d'après Glaser dans l'oxydation de l'aniline par le permanganate de potasse.

Il cristallise en lames bien définies. Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, fond à 131°.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en azobenzène et aniline. Les agents oxydants les plus faibles le transforment en azobenzène. Distillé avec de la potasse alcoolique ou de l'amalgame de sodium en présence d'alcool, il régénère de l'aniline. Les acides minéraux, même étendus, le transforment facilement en benzidine, qui se dissout dans la solution aqueuse de ces acides ; et si on ajoute de l'acide sulfurique à la solution alcoolique de l'hydrazobenzol, on précipite directement le sulfate de benzidine. Mais la diphényline se forme toujours à côté de la benzidine[2].

L'aldéhyde benzoïque réagit sur l'hydrazobenzol pour donner le benzhydrazoïne[3]. On la prépare en mélangeant une molécule d'hydrazoïque avec un peu plus d'une molécule d'aldéhyde benzoïque et chauffant le tout au bain d'huile à 120-150° jusqu'au moment où une goutte se concrète immédiatement au contact de l'eau glacée. On entraîne alors l'aldéhyde en excès par un courant de vapeur d'eau

[1] *C. R.*, tom. LXI, pag. 1110.

[2] *Bull. Soc. chim.*, tom. IV, pag. 788.

[3] *Berichte*, tom. XIX, pag. 2239.

et on dissout le produit restant dans l'alcool bouillant. La solution alcoolique est additionnée d'eau jusqu'à léger trouble, et par refroidissement la benzhydrazoïne se dépose en belles feuilles brillantes ou en longues aiguilles fondant à 55°[1].

L'anhydride acétique réagit à froid sur l'hydrazobenzol. Il se forme[2] :

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5Az & — & AzC^6H^5 \\ | & & | \\ H & & C^2H^3O \end{array}$$

qui est le monoacétyl-hydrazobenzol, en fines aiguilles fusibles à 159°. A chaud se produit le dérivé diacétylé en cristaux fusibles à 103° et transformables en benzidine par l'acide chlorhydrique concentré et à l'ébullition[3].

Le chlorure de benzoyle[4], l'anhydride phtalique, l'acide formique[5], n'agissent qu'à une température élevée, transformant le corps en benzidine, qui est ensuite acidylée.

En appliquant aux dérivés halogènes et nitrés de l'aniline et aux acides aminobenzoïques la réaction générale de formation des hydrazines secondaires (1,2), on a préparé de très nombreux hydrazobenzols substitués.

Hydrazotoluènes. — L'hydrazo-o-toluène, l'hydrazo-m-toluène et l'hydrazo-p-toluène ont été préparés par les méthodes générales en partant des composés azoïques ou oxyazoïques correspondants qu'il a suffi de réduire. Les deux premiers de ces corps se prêtent à la transformation benzidinique, tandis que le troisième se transforme en une base dérivée du type de la diphénylamine.

Hydrazoxylènes. — Noelting et Th. Striker[6] ont préparé cinq

[1] On a préparé de même l'orthonitrobenzhydrazoïne en tablettes jaunâtres fusibles à 66°, la m. méthylbenzhydrazoïne en aiguilles jaune rougeâtre fondant à 64°, l'o. oxybenzhydrazoïne en tablettes brun-jaune fusibles à 68°, etc., etc.

[2] *Berichte*, tom. XVII, pag. 379.

[3] *Ibid.*, tom. XII, pag. 482.

[4] *Ibid.*, tom. XVII, pag. 379.

[5] *Ibid.*, tom. XVII, pag. 1181.

[6] *Ibid.*, *chim.*, tom. L, pag. 611.

hydrazoxylénes par réduction directe des cinq nitroxylènes isomères.

Hydrazo-α-naphtaline[1]. — Lamelles fusibles à 275°, solubles dans l'alcool et pouvant être sublimées sans décomposition. L'acide chlorhydrique transforme ce corps en deux diamidodinaphtyles isomériques.

HYDRAZINES MIXTES

Elles sont moins nombreuses que les précédentes. On ne connaît guère que la méthyl-phénylhydrazine et l'éthylphénylhydrazine.

Méthyl-phényl-hydrazine $C^6H^5—AzH—AzH—CH^3$. — Tafel[2] l'a préparée en soumettant à la distillation la méthyldibenzoyl-phénylhydrazine avec la moitié de son poids de potasse caustique pulvérisée. On obtient ainsi un liquide jaune, formé d'aniline et de méthylphénylhydrazine. Dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, il est lavé à l'éther et soumis à la précipitation fractionnée par la soude. L'hydrazine se précipite en dernier lieu. On la purifie par transformation en sulfate. Ce sel est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fusible à 180°.

La base libre est un liquide incolore s'oxydant rapidement à l'air. Elle est attaquée par l'oxyde jaune de mercure avec formation d'azométhylphényle.

Ethylphénylhydrazine (Hydrazophényléthyle). — Fischer l'a préparée en traitant la phenylhydrazine par le bromure d'éthyle. Pour l'isoler des autres composés qui prennent naissance dans cette réaction, on met à profit l'action différente que HgO exerce sur les hydrazines. Au produit brut de la réaction on ajoute de la soude, et on épuise à l'éther. Par évaporation, il reste un résidu qu'on additionne d'acide chlorhydrique concentré afin de séparer la base à l'état de chlorhydrate. Le liquide filtré, rendu alcalin par la soude, est agité avec de l'éther et la solution éthérée traitée directement par HgO jaune. Après filtration et addition d'acide chlor-

[1] *Berichte*, tom. XVIII, pag. 3252.
[2] *Ibid*, tom. XVIII, pag. 1339.

hydrique dilué on distille. La distillation laisse déposer d'abord la tétrazone de l'hydrazine (1-1). Des lavages à l'éther enlèvent l'azophényléthyle, qui est traité par l'amalgame de sodium en solution alcoolique.

L'hydrazine est un liquide incolore peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. L'oxyde jaune de mercure et l'acide azoteux la font passer à l'état d'azophényléthyle. L'hydrogène naissant la dédouble en aniline et éthylamine.

Elle se combine à l'iodure de méthyle.

L'oxalate cristallise en fines lamelles assez solubles dans l'eau.

HYDRAZINES TERTIAIRES

Dans ces hydrazines, les trois radicaux substituants monovalents peuvent théoriquement être identiques, et il ne doit pas y avoir d'isomérie. Deux des radicaux peuvent être identiques, le troisième différent. On trouve alors les isoméries représentées par les formules :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>Az-AzHR' \quad \text{et} \quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>Az-AzHR$$

Enfin, si les trois radicaux sont différents, ces hydrazines devraient se présenter sous trois formes isomériques

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>Az-Az\!<\!\begin{matrix}R''\\H\end{matrix} \qquad \begin{matrix}R\\R''\end{matrix}\!>Az-Az\!<\!\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}\!>Az-Az\!<\!\begin{matrix}R\\H\end{matrix}$$

En réalité, on ne connaît jusqu'ici que quelques hydrazines correspondant à la formule

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>Az-AzHR$$

Diméthylphénylhydrazine $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\!>Az-Az\!<\!\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}$. — Fischer [1] a préparé le dérivé acétylé de ce corps en faisant réagir une solution

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom, CCXXXIX, pag. 248.

benzénique bouillante d'acétylméthylphénylhydrazine sur de l'iodure de méthyle en présence de sodium.

Le corps formé $\frac{C^6H^5}{CH^3}>Az - Az<\frac{CH^3}{CO.CH^3}$ est en cristaux incolores fusibles à 68° inaltérables par la potasse alcoolique à 10 o/o à une température de 150°.

L'acide acétique bouillant donne de la méthylaniline.

Harries[1] a remarqué que la réaction de Fischer appliquée au dérivé formylé de la méthylhydrazine dissymétrique réussit mieux.

Il a pu alors séparer la base en faisant réagir HCl fumant sur le dérivé formylé de la diméthylphénylhydrazine. Il décrit ce corps comme un liquide verdâtre, réfringent, qui ne réduit la liqueur de Fehling qu'après une longue ébullition. Il réduit cependant à froid l'azotate d'argent.

Son dérivé formylé bout à 147-148° sous 7^{mm}.

La base est très soluble dans tous les dissolvants sauf l'eau.

Les alcalis ne l'altèrent pas à l'ébullition. Elle ne subit pas sous l'influence des acides la transformation benzidinique.

Elle est nitrosée en solution chlorhydrique par le nitrite de sodium et fournit alors la réaction de Liebermann.

Diorthonitrobenzylphénylhydrazine[2]

$$AzO^3 - C^6H^4 - AzH - \underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{Az}} - CH^2C^6H^4AzO^2$$

Ce corps se forme en même temps que l'orthonitrobenzylphénylhydrazine. Il est peu soluble dans l'éther acétique et la benzine. Il constitue de beaux cristaux orangés et fond à 128°. Les propriétés basiques de l'hydrazine n'existent plus. L'anhydride acétique à l'ébullition ne l'altère pas.

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 696.
[2] Paal et Bodewig; *Berichte*, tom. XXV, pag. 2896.

HYDRAZINES QUATERNAIRES.

On a préparé des hydrazines de la forme R^4Az^2 et RR'^3Az^2 dont les formules de constitution sont respectivement :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!Az - Az\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \qquad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!Az - Az\!<\!\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}$$

Elles ne se prêtent à aucune isomérie.

Tétraphénylhydrazine.— D'après Chattaway et Ingle [1], on opère de la façon suivante : La diphénylamine, dissoute dans dix fois son poids d'éther sec, est additionnée de la quantité théorique d'éthylate de sodium. On agite pour favoriser le dépôt de

$$(C^6H^5)^2AzNa$$

et on laisse douze heures au repos. De l'iode est ajouté alors en quantité proportionnelle à celle du sodium. On lave la solution éthérée avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, et on sèche sur $CaCl^2$. L'hydrazine est purifiée par cristallisation dans un mélange d'alcool et de chloroforme.

Ce corps fond à 147° en se décomposant.

L'acide acétique le colore en violet. L'acide sulfurique produit une coloration pourpre virant au bleu par exposition à l'air. Elle est soluble dans la benzine, le chloroforme, l'acétone, faiblement soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'eau. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Tétra-p-tolylhydrazine. — Fond à 138° en se décomposant facilement. Elle est très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'eau, peu soluble dans l'alcool chaud.

L'acide sulfurique lui communique une coloration bleue. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, même à l'ébullition.

Phényltriméthylhydrazine $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\!>\!Az - Az\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$

Harries l'a obtenue par l'action de l'iodure de méthyle en solution éthérée sur la diméthylphénylhydrazine. Il se forme surtout

[1] *Chem. Soc.*, tom. LXVII, pag. 1090.

l'iodométhylate de phényldiméthylhylazonium. L'hydrazine quaternaire séchée sur du sodium bout à 93-94° sous 8^{mm} de pression.

Elle ne donne aucune coloration avec le chlorure de chaux, tandis que la phényldiméthylhydrazine donne une coloration rouge rosé, qui fonce peu à peu.

L'iodure de phénylméthylazonium qui se forme en grande quantité dans cette réaction fond à 145°. Il se combine à l'azotate d'argent, le chlorure de platine et l'acide picrique.

PRODUITS DE CONDENSATION DES ACÉTONES OU DES ALDÉHYDES ET DES HYDRAZINES

HYDRAZINE DE CURTIUS ET ALDÉHYDES (ALDAZINES ET AZINES)

L'hydrate d'hydrazine réagit sur les monoaldéhydes en donnant des corps de condensation par élimination d'eau en présence de BaO. La réaction s'effectuant entre une molécule d'aldhéhyde et une molécule d'hydrazine est représentée par la formule

$$R - CHO + H^2Az - AzH^2 = H^2O + R - CH = Az - AzH^2$$

Curtius [1] a désigné ces corps sous le nom d'aldazines. Ils sont cristallisés, insolubles[2] dans l'eau. Si deux molécules d'aldéhyde se condensent avec une seule molécule de base d'après la réaction

$$R - CHO + H^2Az - AzH^2 + CHO - R = RCH = Az - Az = CH - R$$

on aura les azines.

Ces produits se laissent réduire en un composé analogue aux hydrazobenzols, mais, par oxydation, ils ne fournissent pas les azoïques correspondants.

Les halogènes les transforment en dérivés tétrabromés

$$R - CHBr - AzBr - AzBr - CHBr - R$$

Benzylidène-aldazine [3]. — $C^6H^5CH = Az - AzH^2$. Ce corps bout à 140° sous 44^{mm}, il peut être conservé en tube scellé. Il cristallise

[1] *J. f. p. Ch.* (2), tom. XXXIX, pag. 43.
[2] Curtius et Pflug ; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 525.
[3] Curtius et Pflug ; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 535.

par refroidissement en lamelles fusibles à 16°. Il a une forte odeur de lessive et réduit le nitrate d'argent en solution ammoniacale.

Un excès d'aldéhyde benzoïque transforme le corps précédent en $C^6H^5—CH=Az—Az=CH—C^6H^5$.

L'acide chlorhydrique gazeux le décompose en benzylidène-aldazine et aldéhyde benzoïque. L'oxyde mercurique produit un dérivé tétrazoïque très instable.

La tétrabromobenzalazine se dissout dans l'alcool froid avec dégagement d'azote et formation de bromure de benzyle ou de ses produits de décomposition.

HYDRAZINE DE CURTIUS ET ACÉTONES (CÉTOHYDRAZINE ET CÉTAZINES).

La réaction peut s'effectuer comme pour les aldéhydes. Une des fonctions amine de la base intervenant seule donnera un corps que Curtius a désigné sous le nom de cétohydrazine (Ketonhydrazin). Si les deux fonctions amine interviennent, il se produira une cétazine $R^2=C=Az—Az=C=R^2$.

Les deux radicaux fixés au groupement $(Az^2)^{IV}$, peuvent, au surplus, être différents ou provenir d'une part d'une aldéhyde, d'autre part d'une acétone.

Tels sont les corps formés par l'aldéhyde benzoïque ou l'aldéhyde cinnamique, avec la diphénylméthylènecétohydrazine.

Les cétazines de la série grasse [1] sont des huiles très fumantes, toxiques, assez solubles dans l'eau, bouillant sans décomposition, mais se transformant dans certains cas particuliers en pyrazolines. Ainsi, la diméthylcétazine, chauffée avec de l'acide maléique, donne la 3—méthyl—5—diméthylpyrazoline. Cette transformation ne peut se faire que si, parmi les substituants de l'aziméthylène, se trouve un groupe méthyle.

Les cétazines de la série aromatique forment, au contraire, des combinaisons parfaitement cristallisées, de coloration jaune.

Diméthyl-méthylène cétohydrazine $\frac{CH^3}{CH^3} > C = Az — AzH^2$. —

Liquide incolore mobile bouillant à 124-125°. Il se décompose spontanément en azote et ammoniaque.

[1] Curtius et Thun; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 103.

Bis-diméthylazyméthylène[1] $(CH^3)^2 = C = Az - Az = C = (CH^3)^2$. —Liquide incolore, réfringent, d'odeur pénétrante, bouillant à 131°. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther.

$$d = 0{,}8365 \text{ à } 21°5.$$

Bisméthyléthylaziméthylène. — Liquide bouillant à 171-172°.

Bisdiphénylaziméthylène[2], $(C^6H^5)^2 C = Az - Az = C (C^6H^5)^2$. — Ce corps cristallise dans l'alcool absolu en prismes jaunâtres fusibles à 162°, à peine solubles dans l'eau chaude et l'alcool bouillant. Sous l'influence des acides, ce produit s'hydrolyse en benzophénone et hydrazine.

Diphényldiméthylaziméthylène $(C^6H^5)^2 C = Az - Az = C (CH^3)^2$. — Cristaux jaune-verdâtre, fusibles à 60°5, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, ne s'altérant pas par ébullition avec de l'eau.

HYDRAZINE ET DICÉTONE α OU (1-2)

Un ou deux atomes d'oxygène cétoniques peuvent dans ce cas être remplacés par une ou deux fois le groupement (AzH—AzH)'. Ainsi avec le benzoyle[3] on aura les deux produits

$$\underset{\text{HAz—AzH}}{C^6H^5-\overset{}{C}} \text{————} \underset{\text{HAz—AzH}}{C} - C^6H^5 \quad \text{et} \quad C^6H^5 - \underset{\text{HAz—AzH}}{C} - CO - C^6H^5$$

Ces corps ont des propriétés différentes de celles qui contiennent le groupe $R = C = Az - AzH^2$. Tandis que ces derniers donnent facilement, par oxydation, des tétrazones instables qui se décomposent en cétazines avec dégagement d'azote, les corps de la formule $R - C \langle \begin{smallmatrix} AzH \\ | \\ AzH \end{smallmatrix}$ (avec $R - CO$ lié au C) sont transformés en azoïques analogues à ceux de la série grasse[4], décomposables par le brome

[1] Curtius et Thun; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 161.

[2] Curtius et Rauterberg; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 192.

[3] Curtius; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 96.

[4] Curtius et Lang; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 544, et Curtius et Thun, pag. 182.

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C\Big\langle\begin{array}{l}Az\\ \Vert\\ Az\end{array} \\ \quad | \\ C^6H^5-CO \end{array} + Br^2 = Az^2 + \begin{array}{l} C^6H^5-CBr^2 \\ \quad\quad | \\ C^6H^5-CO \end{array}$$

Le bishydrazibenzyle se conduit comme un hydrazoïque. Oxydé, il forme un azoïque double, lequel se décompose rapidement en azote, eau et tolane [1].

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C\Big\langle\begin{array}{l}AzH\\ |\\ AzH\end{array} \\ \quad | \\ C^6H^5-C\Big\langle\begin{array}{l}AzH\\ |\\ AzH\end{array} \end{array} + O^2 = 2H^2O + \begin{array}{l} C^6H^5-C\Big\langle\begin{array}{l}Az\\ \Vert\\ Az\end{array} \\ \quad | \\ C^6H^5-C\Big\langle\begin{array}{l}Az\\ \Vert\\ Az\end{array} \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} C^6H^5-C \\ \quad\quad\ ||| \\ C^6H^5-C \end{array} + Az^2.$$

En outre, tandis que la benzophénonehydrazine chauffée donne de l'hydrazine et la cétazine correspondante [2], l'hydrazibenzyle est décomposé en azote et désoxybenzoïne [3]

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C\Big\langle\begin{array}{l}AzH\\ |\\ AzH\end{array} \\ \quad | \\ C^6H^5-CO \end{array} = Az^2 + \begin{array}{l} C^6H^5-CH^2 \\ \quad\quad | \\ C^6H^5-CO \end{array}$$

Diméthyl-bis-hydraziméthyléne $CH^3-\underset{Az^2H^2}{\underset{\Vert}{C}}-\underset{Az^2H^2}{\underset{\Vert}{C}}-CH^3$. Ce corps cristallise dans l'alcool en beaux cristaux incolores fusibles à 158°, peu soluble dans le benzène et l'eau froide. La solution neutre précipite le nitrate d'argent, le précipité noircit rapidement. Les acides et les alcalis le décomposent à froid. La solution réduit la liqueur de Fehling.

Benzoylphénildrazyméthylène $C^6H^5CO-\underset{Az^2H^2}{\underset{\Vert}{C}}-C^6H^5$. Houppes

[1] Curtius et Thun ; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 186.
[2] Curtius et Rauterberg ; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 200.
[3] Curtius et Thun ; *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLIV, pag. 172.

cristallisées blanches fusibles avec décomposition vers 151° peu solubles dans l'eau et l'alcool froid. Les acides dédoublent ce corps à l'ébullition en ses générateurs. L'aldéhyde benzoïque le transforme en dérivé benzylidénique

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - CO - C - C^6H^5 \\ \wedge \\ Az - Az \\ \vee \\ CH - C^6H^5 \end{array}$$

qui forme des aiguilles jaunes fusibles à 150°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans la benzine chaude, distillant sans altération vers 300° sous 80^{mm}.

Diphényl-bis-ydraziméthylène. — $\begin{array}{c} C^6H^5-C \text{———} C-C^6H^5. \\ \| \quad\quad \| \\ Az^2H^2 \quad Az^2H^2 \end{array}$

Aiguilles incolores se décomposant à 190° en Az et AzH^3. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et à la lumière. Chauffé au-dessus de 200° ce corps se décompose :

$$6\left(\begin{array}{c} C^6H^5-C \text{———} C \text{———} C^6H^5 \\ \| \quad\quad \| \\ Az^2H^2 \quad Az^2H^2 \end{array}\right) = 4AzH^3 + 7Az^2 + 3\left(\begin{array}{c} C^6H^5CH^2 - C - C^6H^5 \\ \| \\ Az^2 \\ \| \\ C^6H^5CH^2 - C - C^6H^5 \end{array}\right)$$

Le bisphénylbenzylaziméthylène ainsi formé se dépose de sa solution alcoolique en aiguilles jaunes brillantes très solubles dans le benzène, insolubles dans l'eau, fusibles à 161°-162°.

L'oxydation par HgO le décompose en azote et tolane.

HYDRAZINES PRIMAIRES OU SECONDAIRES ET ALDÉHYDE OU ACÉTONES

Les hydrazines primaires et secondaires (1.1) se condensent avec les aldéhydes et les acétones, il y a élimination d'eau. Les corps produits ont reçu de Fischer le nom d'hydrazine qu'on fait précéder du nom de l'aldéhyde ou de l'acétone, suivi lui-même des noms des radicaux substituants. $\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C = Az - Az<\!\!\begin{array}{c} CH^3 \\ C^6H^5 \end{array}$ est l'acétone-méthyl-phénylhydrazine.

La réaction générale qui donne naissance à ces produits peut être écrite :

$$\frac{R}{R'}{>}CO + H^2Az - Az{<}\frac{R''}{R'''} = H^2O + \frac{R}{R'}{>}C{=}Az{-}AzH{<}\frac{R''}{R'''}$$

Les dérivés gras ont été indiqués tout d'abord comme des corps huileux incristallisables. En réalité, ils peuvent cristalliser facilement, mais fondent à basse température. Les dérivés de la série aromatique cristallisent facilement.

L'hydrolyse par les acides étendus les dédouble en leurs composants.

Ce sont surtout les dérivés de la phénylhydrazine qui ont été préparés.

PHÉNYLHYDRAZINE ET ALDÉHYDES.

Phénylhydrazones de l'aldéhyde formique. — Ces corps ont été étudiés par Wellington et Tollens, par Carl Goldschmidt et par Walcker[1]. Suivant les proportions, il se forme, d'après ce dernier, des produits de condensation différents.

Une molécule d'aldéhyde formique et deux molécules de phénylhydrazine, se combinent en solution acétique. Le corps

$$C^6H^5 - AzH - Az = CH^2$$

qui prend naissance, fond à 250°; mais il se polymérise très rapidement, surtout lorsqu'on le chauffe avec de l'aniline ou de l'éthylate de sodium, en un dimère $(C^6H^5AzH - Az{=}CH^2)^2$, fusible à 210-212°.

Si on emploie un grand excès d'aldéhyde formique, on obtient le composé de Wellington et Tollens[2].

$$\begin{array}{ccccc} C^6H^5 - & Az & - CH^2 - & Az & - C^6H^5 \\ & | & & | & \\ CH^2 = & Az & & Az & = CH^2 \end{array}$$

anhydroformaldéhyde-phénylhydrazine

qui fond à 183-184°

[1] *Chem. Soc.*, tom. LXIX, pag. 1280.
[2] *Berichte*, tom. XVIII, pag. 3300.

Si on prend 4 à 5 molécules de chlorhydrate de phénylhydrazine pour une molécule de formaldéhyde, un isomère fusible à 120°, déjà obtenu par Goldschmidt, se produit.

L'hydrazine formique, traitée par un excès d'aldéhyde formique à froid ou à chaud, produit d'après Walcker un composé oxygéné qui fond à 139-140°, auquel il attribue la formule :

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5 - \underset{\displaystyle CH^2 = Az}{\overset{}{Az}} - CH^2 - O - CH^2 - \underset{\displaystyle Az = CH^2}{Az} - C^6H^5 \end{array}$$

Hydrazone de l'aldéhyde acétique $CH^3 - CH = Az - AzH\,C^6H^5$ Préparée d'abord par Fischer[1], elle a fait l'objet de recherches assez longues de la part de Causse[2], qui pensait avoir trouvé deux dérivés isomériques : un dérivé α se formant en présence d'hyposulfite de sodium par l'action de l'aldéhyde sur la phénylhydrazine et répondant à la formule $CH^3 - CH < \begin{array}{l} \overset{C^6H^5}{\overset{|}{Az}} - Az = CH - CH^3 \\ \underset{\underset{C^6H^5}{|}}{Az} - Az = CH - CH^3 \end{array}$, un dérivé β se formant en présence de phosphate de phénylhydrazine, représenté par le schéma

$$CH^3 - CH < \begin{array}{l} Az \\ Az \end{array} > CH - CH^3 \quad \begin{array}{l} Az \diagup C^6H^5 \\ Az \diagdown C^6H^5 \end{array} > CH - CH^3$$

Fischer a repris ces expériences et montré que, quelles que soient les conditions expérimentales (même celles où s'est placé Causse), il se forme toujours une hydrazone, qui peut se présenter sous deux formes isomériques, dont l'une fond à 63-65°, l'autre à 90-101° et qu'on peut passer de l'une à l'autre.

Causse[3], revenant sur la question, pense avoir isolé cependant une

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 228, et XLIII, pag. 574.
[2] *Bull. Soc. chim. de Paris*, tom. XV, pag. 842, et tom. XVII, pag. 234.
[3] *Id.*, tom. XIX, pag. 145.

triéthylidénephénylhydrazine de point de fusion 109-110°. Cependant, devant les affirmations énergiques du chimiste allemand, l'existence des produits décrits par Causse devient problématique.

Hydrazones de la benzaldéhyde et de l'aldéhyde salicylique. — La benzaldéhyde et l'aldéhyde salicylique ont prêté de la part des mêmes auteurs à des discussions analogues. Si l'on s'en rapporte, aux travaux de Fischer, il n'existerait qu'une combinaison de l'aldéhyde benzoïque et de la phénylhydrazine, la benzaldéhyde-phénylhydrazone, de point de fusion 152°5.

Oxydée par le nitrite d'amyle ou l'oxyde mercurique, elle fournit le corps

$$C^6H^5 - CH = Az - \underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{Az}} - \underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{Az}} - Az = CH - C^6H^5$$

qui est en aiguilles jaunes, fondant à 190°, très peu solubles ou insolubles dans la plupart des réactifs.

La salicylaldéhyde-phénylhydrazone, étudiée par Fischer, par Rœssing et par Blitz, peut se présenter sous deux formes isomériques : l'une fond à 142-143°, l'autre à 104-105°. Malgré les recherches entreprises par Fischer sur ce sujet, celui-ci n'a pu obtenir par action réciproque de l'aldéhyde et de l'hydrazine, le phénylisindazol signalé par Causse, dans les publications indiquées antérieurement.

Citer toutes les hydrazones qui ont été préparées à la suite des travaux de l'illustre chimiste allemand, n'ajouterait rien à la question. Il suffira, sans doute, d'avoir rapporté le point litigieux précédent.

PHÉNYLHYDRAZINES ET ACÉTONES

Acétone-phénylhydrazone $(CH^3)^2{=}C{=}Az{-}AzHC^6H^5$. Découverte par Fischer[1] et décrite par lui comme un produit huileux, elle a été ensuite étudiée par Freer[2] et par Arnold[3].

[1] *Berichte*, tom. XL, pag. 203.
[2] *Ibid.*, tom. XXX, pag. 736.
[3] *Ibid.*, tom. XXX, pag. 1015.

Elle est en aiguilles fusibles à 42°, forme un hydrate fondant à 15-16°. Elle se combine à l'isocyanate de phényle en donnant une phénylsemicarbazone, qui fond à 196°.

La semicarbazone elle-même préparée au moyen de l'isocyanate de potassium est en aiguilles blanches de point de fusion 140°, soluble dans l'alcool. Elle est décomposée par l'eau bouillante.

Acétophénonephénylhydrazone[1] fond à 105°.

Benzophénonephénylhydrazone[2] fond à 137°. L'acide chlorhydrique à 20°/₀ la dédouble en ses composants.

PHÉNYLHYDRAZINE ET α DICÉTONES OU DICÉTONES (1-2).

Ces hydrazones peuvent se présenter sous deux formes si les deux radicaux qui sont reliés à $(CO—CO)''$ ne sont pas identiques.

$$R - \underset{\underset{Az - AzH - C^6H^5}{\|}}{C} - CO - R' \qquad R - CO - \underset{\underset{Az - AzHC^6H^5}{\|}}{C} - R'$$

Otte et Pechmann[3] les ont obtenues par l'action de la phénylhydrazine sur les α dicétones ou par hydrolyse des hydrazoximes.

D'autre part, Japp et Klingmann[4] les préparent par l'action du chlorure de diazobenzène sur les acides α cétoniques.

$$CH^3—CO—\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}—CO^2H + Cl—Az{=}Az—C^6H^5 = CH^3—CO—\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}{=}Az—AzH—C^6H^5 + HCl + CO^2$$

Hydrazone de biacétyle.

C'est un composé fusible à 133°, qui se transforme en osazones par un excès de phénylhydrazine.

[1] Fischer; *Berichte*, tom. XXX, pag. 203 et tom. XLVI, pag. 391.

[2] Just; *Berichte*, tom. XLVI, pag. 391 et E. Pickel; *Lieb. An. chem.*, tom. CCXXXII. pag. 228.

[3] *Berichte*, tom. XXII, pag. 2115.

[4] *Ibid.*, tom. XXXI, pag. 549.

Hydrazones de la méthyléthyldicétone.

β. hydrazone de la méthyléthyldicétone $CH^3-CO-\underset{\underset{Az-AzHC^6H^5}{||}}{C}-C^2H^5$

Elle est en aiguilles ou en lamelles jaunes, fusibles à 116-117° (Japp et Klingmann).

α hydrazone de la méthyléthyldicétone $CH^3-\underset{\underset{Az-AzHC^6H^5}{||}}{C}-CO-C^2H^5$

Elle fond à 102-103° (Otte et Pechmann).

Hydrazones de la méthylisopropylcétone

α hydrazone $CH^3-\underset{\underset{Az-AzHC^6H^5}{||}}{C}-CO-CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$

Elle prend naissance par l'action de la phénylhydrazine sur la dicétone, ou de HCl pur sur l'α-β-hydrazoxime.

Elle fond à 113-114°.

La β-hydrazone provient de l'action du chlorure de diazobenzène sur l'éther propylacétylacétique. Elle est en aiguilles incolores, fusibles à 108-109° (Japp et Klingmann).

PHÉNYLHYDRAZONES DES ALDOSES ET DES CÉTOSES.

Ces aldéhydes et ces acétones se conduisent à froid vis-à-vis de la phénylhydrazine comme les aldéhydes elles-mêmes. Il y a formation d'une hydrazone avec élimination d'une molécule d'eau

$$R-CHOH-R'-COH+H^2Az-AzHC^6H^5=R.CHOH-R'-CH=Az-AzHC^6H^5$$

Les composés les plus importants de ces groupes sont ceux qui dérivent des sucres réducteurs.

Fischer indique, pour les obtenir, de faire réagir 2 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 3 parties d'acétate de sodium et 20 parties d'eau sur une partie de ces composés.

Ces combinaisons sont en général solides, solubles dans l'eau, sauf la manno-phénylhydrazone, qui est à peu près insoluble.

Les acides les hydrolysent avec reproduction des constituants.

Phénylhydrazone du tétrose [1] $C^{10}H^{12}O^{3}Az^{2}H\ C^{6}H^{5}$. — Elle fond à 154°. Elle est assez peu soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool.

Phénylhydrazone du ribose [2] $C^{5}H^{10}O^{4}Az^{2}HC^{6}H^{5}$. — Corps incolore, cristallisé, fusible à 154-155°.

Phénylhydrazone [3] **du glucose droit.** Composé fondant à 144-145°. D'après Skraup [4], il existerait un isomère de cette hydrazone plus soluble, se formant surtout lorsque la solution de glucose n'a pas été préparée à chaud mais à froid. Cet isomère est en longues aiguilles fondant à 115-116°. En solution aqueuse, l'hydrazone fusible à 115° est lévogyre, d'après Jacoby [5].

Phénylhydrazone [6] **du mannose droit.** Elle cristallise au sein d'une grande quantité d'eau bouillante, forme de fines aiguilles brillantes, presque incolores ou orangées, fusibles à 188° avant cristallisation, et à 195-200° après, très peu solubles dans l'eau, l'alcool absolu ou l'acétone, elle est passagèrement lévogyre en solution chlorhydrique. Fischer et ses élèves ont étudié les phénylhydrazones des diverses aldoses et cétoses [7].

Di-phénylhydrazones des aldoses et des cétoses.

Lorsque ces aldéhydes ou ces acétones alcool polyatomiques sont chauffées avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de soude en solution aqueuse, deux réactions successives peuvent se produire. D'après la première, il se forme une hydrazone grâce à la fonction aldéhydique ou cétonique, puis, s'il existe une fonc-

[1] Fischer et Stewart; *Berichte*, tom. XXV, pag. 2555.

[2] *Berichte*, tom. XXIV, pag. 4214.

[3] Fischer; *Berichte*, tom. XX, pag. 824.

[4] *Berichte*, tom. XXII, pag. 669.

[5] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXII, pag. 170.

[6] Fischer; *Berichte*, tom. XX, pag. 832. Fischer et Heischberger, tom. XXXII, pag. 1155.

[7] Fischer; *Berichte*, tom. XXIII, pag. 384. Fischer et Stahel; *Berichte*, tom. XXIV, pag. 528. Fischer et Hert; *Berichte*, tom. XXV, pag. 1260. Fischer et Tafel, tom. XX, pag. 2574. Fischer, tom. XXVII, pag. 673.

tion alcool dans le carbone immédiatement voisin, il y a oxydation d'après la réaction

$$R - CHOH - CH = Az - AzHC^6H^5 + AzH^2 - AzHC^6H^5 = H^3Az + H^2AzC^6H^5 + R - CO - CH = Az - AzHC^6H^5$$

Mais alors la phénylhydrazine agit sur le groupement cétonique comme d'ordinaire, et il se forme une dihydrazone

$$R-CO-CH=Az-AzH.C^6H^5 + H^2Az-AzHC^6H^5 = H^2O + R-\underset{\underset{Az-AzHC^6H^5}{\|}}{C}-CH=Az.AzHC^6H^5$$

Une acétone-alcool se conduit d'une façon semblable.

$$R - CO - CH^2OH + H^2Az - AzHC^6H^5 = R - \underset{\underset{Az - AzH.C^6H^5}{\|}}{C} - CH^2OH$$

$$R - \underset{\underset{Az - AzHC^6H^5}{\|}}{C} - CH^2OH + H^2Az - AzHC^6H^5 = R - \underset{\underset{Az - AzHC^6H^5}{\|}}{C} - CHO + H^3Az + H^2Az - C^6H^5$$

$$R - \underset{\underset{Az.AzHC^6H^5}{\|}}{C} - CHO + H^2Az-AzHC^6H^5 = R - \underset{\underset{Az - AzHC^6H^5}{\|}}{C} - CH = Az - AzHC^6H^5$$

Ces dihydrazones particulières ont reçu de Fischer[1] le nom d'osazones. Ce sont, en général, des produits solides moins solubles dans l'eau que les hydrazones correspondantes.

Hydrolysées, elles fournissent un corps à la fois aldéhyde et acétone (osones de Fischer).

$$R - \underset{\underset{Az - AzHC^6H^5}{\|}}{C} - CH = Az - AzHC^6H^5 + 2H^2O = 2H^2Az-AzH- C^6H^5 + R-CO-COH$$

Les osazones traitées par l'hydrogène naissant en solution acide sont d'abord hydrolysées en partie, puis réduites en dérivé amino-cétonique.

[1] *Berichte*, tom. XXI, pag. 824.

$$\begin{array}{l} R - \underset{\underset{\displaystyle Az - AzHC^6H^5}{\|}}{C} - CH = Az - AzHC^6H^5 + H^2O = R-CO-CH=Az-AzHC^6H^5 + H^3Az^2C^6H^5 \end{array}$$

$$R - CO - CH = Az - AzHC^6H^5 + 2H^2 = R - CO - CH^2AzH^2 + H^2Az - C^6H^5$$

Il faut en outre remarquer que, si le radical R des deux osazones obtenues, en partant l'une d'une aldéhyde-alcool, l'autre d'une acétone-alcool, sont identiques, leurs osazones le seront aussi.

Ce phénomène se produit avec certains sucres : notamment le mannose, le fructose, le glucose, fournissent une osazone de tous points semblable à l'osazone de l'α acrose obtenue synthétiquement par Fischer de diverses manières. Cette réaction très importante a permis à l'auteur d'établir la constitution du fructose. Ce corps contient une fonction cétonique mise en évidence par la réaction de Kiliani (action de CAzH). D'autre part, le glucose et le mannose stéréoisomères doivent être représentés, d'après des considérations sortant du cadre de ce travail, respectivement par les formules:

$$CH^2OH - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - COH \quad \text{et} \quad CH^2OH - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - COH$$

Puisque le fructose fournit la même osazone, il faut que, dans celle-ci, les carbones qui n'ont pas été affectés par la réaction soient identiques à ceux des osazones du mannose et du glucose. Cette osazone est dans les trois cas représentée par la formule stéréochimique.

$$CH^2OH - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - \underset{\underset{\displaystyle Az - AzHC^6H^5}{\|}}{C} - CH = Az - AzHC^6H^5$$

d'où découle celle du fructose lui-même,

$$CH^2OH - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - CO - CH^2OH$$

On voit ici l'importance considérable qui s'attache à l'identité des trois osazones. L'identité de l'α acrosazone, provenant de l'α acrose de synthèse, de la glucosazone et de la fructosazone constitue d'autre part une difficulté pour la détermination de la constitution chimique de l'α-acrose. Isolée au moyen de sa combinaison d'hydrazinique et hydrolysée, elle doit fournir la même osone quelle que soit la fonction aldéhydique ou cétonique existant primitivement. L'osazone réduite donnera d'autre part une glucosamine qui, diazotée, contiendra une fonction cétonique, alors que le corps primitif pouvait contenir au contraire un groupement aldéhydique.

Fischer et ses élèves ont étudié les osazones des aldoses et des cétoses dont les constantes physiques leur ont permis de caractériser et d'identifier les sucres [1].

DIHYDRAZONES A FONCTIONS CÉTONIQUES.

On fait agir le chlorure de diazobenzène sur l'éther acétone dicarbonique (Pechmann et Vanino [2]).

$$C^6H^5—Az=Az—Cl+CO^2C^2H^5—CH^2—CO—CH^2—CO^2C^2H^5+ClAz=AzC^6H^5=$$
$$2C^2H^5Cl+2CO^2+C^6H^5.AzH—Az=CH—CO—CH=Az—AzHC^6H^5$$

Le dérivé diacétylé de ce corps obtenu par l'action de $ZnCl^2$ sur l'hydrazone en présence d'acide acétique fond à 167° en se décomposant. Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone.

La propanone-di-p-chlorophénylhydrazone est fusible à 190°. La propanone-di-p-tolylhydrazone forme des aiguilles rouges fondant à 192°, en se décomposant, cristallisables dans l'acétone.

TRIHYDRAZONES.

Propanonetriphénylhydrazone.

$$\begin{array}{ccccc} CH & — & C & — & CH \\ \| & & \| & & \| \\ Az^2HC^6H^5 & & Az^2HC^6H^5 & & Az^2HC^6H^5 \end{array}$$

[1] Voir Tollens; *Hydrates de carbone*, traduction de Bourgeois (Dunod et Vicq, éditeurs).

[2] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 219.

Von Pechmann et Vanino[1] emploient pour la préparation de ce corps l'action de la phénylhydrazine sur la propanone diphénylhydrazone.

Propanone-1-3-diphényl-2-méthyl-phénylhydrazone.

$$\begin{array}{lll} CH & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!- C \!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!- & CH \\ \| & \| & \| \\ Az^2HC^6H^5 & Az^2\!<\!\begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix} & Az^2HC^6H^5 \end{array}$$

Elle est en aiguilles jaunes fondant à 192°, cristallisables dans l'acide acétique.

HYDRAZONES ET OSAZONES DES HYDRAZINES SECONDAIRES (1-1).

Ces corps n'ont pas une très grande importance.

La phénylméthylglucosazone[2] se prépare en chauffant à 70° une partie de glucosone.

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad OH\;\; OH\;\; H \\ CH^2OH - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - CO - CHO \\ \quad\quad\quad H\;\;\; H\;\;\; H \end{array}$$

avec un excès de méthylphénylhydrazine et de l'acide acétique, en solution aqueuse il se précipite d'abord une huile, puis apparaissent des cristaux presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, plus solubles à chaud dans le benzène. Ils fondent à 152°.

Mais ce corps n'a pas pu être préparé en partant directement du glucose, ce qui met bien en évidence l'action du groupement $\left(Az\!<\!\begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix}\right)'$ ou $\left(Az\!<\!\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix}\right)'$ des hydrazines secondaires (1-1).

L'oxydation de la fonction alcoolique voisine ne peut avoir lieu par ces corps, bien que théoriquement rien ne s'oppose à la réaction.

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 219.

[2] Tollens; *Hydrates de carbone*, traduction française de Bourgeois, pag. 417.

HYDRAZOXIMES.

Pechmann et Wehsarg[1] donnent le nom d'hydrazoximes aux corps provenant de l'action des hydrazines sur les aldoximes ou les acétoximes :

$$\underset{\substack{\| \\ AzOH}}{R - CO - C - R'} + H^2Az - AzH.C^6H^5 = \underset{\substack{\| \\ Az - AzHC^6H^5}}{R - C} \text{———} \underset{\substack{\| \\ AzOH}}{C - R} + H^2O$$

Ces combinaisons se produisent aussi bien par l'action des hydrazines (en particulier de la phénylhydrazine) sur les oximes à fonction acétoniques que par l'action de l'hydroxylamine sur les hydrazones des dicétones ou des aldocétones.

Méthylglyoxal-α-ω-hydrazoxime ou isonitrosocéton-hydrazone, propanonal-2-phénylhydrazone-3-oxime.

$$CH^3 - \underset{\substack{\| \\ Az^2HC^6H^5}}{C} - CH = AzOH$$

Elle constitue des prismes jaunâtres fusibles à 184° provenant de la condensation de la phénylhydrazine et de la nitrosoacétone.

Diacéthylhydrazoxime, butane-dione-2-phénylhydrazone —3-oxime $CH^3 - \underset{\substack{\| \\ Az^2HC^6H^5}}{C} \text{———} \underset{\substack{\| \\ AzOH}}{C} - CH^3$

Elle fond à 158°.

Acétone-2-hydrazone-1-3-oxime $HO\,Az = CH - \underset{\substack{\| \\ Az^2HC^6H^5}}{C} - CH = AzOH$

c'est la propanone-dial-2-phénylhydrazone-1-3-dioxime. Le caractère le plus remarquable de ce corps, c'est que par l'acide chlorhy-

[1] *Berichte*, tom. XXI, pag. 2994 et Pechmann et Otte, tom. XXII, pag. 2115.

drique l'une de ses fonctions oxime s'hydrolyse, tandis que l'autre se déshydrate.

$$\underset{\displaystyle \|\atop Az^2HC^6H^5+H^2O}{HOAz{=}CH{-}C{-}CH{=}AzOH} = \underset{\displaystyle \|\atop Az^2HC^6H^5}{H^2AzOH+COH{-}C{-}CH = AzOH}$$

$$\underset{\displaystyle \|\atop Az^2HC^6H^5}{COH - C - CH = AzOH} = \underset{\displaystyle \|\atop Az^2H.\,C^6H^5}{H^2O + COH - C - C \equiv Az}$$

Ce dernier produit fond à 161°.

DÉRIVÉS HYDRAZINIQUES DES ACIDES

DÉRIVÉS DES ACIDES MONOBASIQUES

L'hydrazine et les hydrazines substituées primaires et secondaires exercent sur les chlorures d'acides, ou sur leurs éthers, une action analogue à celle de l'ammoniaque. Il se produit des dérivés de forme amidée. Ces corps prennent naissance aussi par l'action des hydrazines sur les amides elles-mêmes :

$$R - CO - AzH^2 + AzH^2 - AzH - R' = R - CO\,AzH - AzHR' + AzH^3$$

Ils ont reçu les noms des dérivés acidylés, acidylhydrazines ou hydrazides. Le radical alcoolique se trouve en 1 et le radical d'acide en 2.

Michaëlis[1] a indiqué qu'il pouvait se produire des dérivés acidylés en 1 dans l'action des chlorures d'acides sur les sodium-hydrazines primaires, qui proviennent elles-mêmes de l'action du sodium sur les hydrazines.

Les dérivés acidylés de l'hydrazine ont été étudiés par Curtius[2] et ses élèves.

Ce sont des substances bien cristallisées, incolores plus ou moins solubles dans l'acool ou dans l'eau.

[1] *Lieb. Ann. Chem.*, tom. CCLII, pag. 266.

[2] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 403. *J. f. p. Ch.*, tom. L, pag. 275, tom. LII, pag. 243, tom. LI, pag. 353 et *Berichte*, tom. XXIX, pag. 759.

Les dérivés gras sont aisément décomposés par les alcalis ou les acides à chaud par simple hydrolyse. Ils donnent avec les acides minéraux des sels stables. Chauffés ou traités par l'iode, ils se transforment en acidylhydrazines symétriques ou diacidylhydrazines qui prennent aussi naissance par l'action des éthers-sels sur les produits acidylés:

$$2\,(R - CO - AzH - AzH^2) = R - CO - AzH - AzH - CO - R + H^2Az - AzH^2$$

$$R - CO - AzH - AzH^2 + 2I^2 + H^2Az - AzH.\,CO - R = Az^2 + 4HI + R - CO - AzH - AzH.\,CO - R$$

$$R - CO - AzH - AzH^2 + C^2H^5.CO^2 - R = RCO.AzH - AzH\,CO - R + C^2H^5OH$$

Les diacidylhydrazines des acides aromatiques aussi bien que celles des acides gras sont moins solubles que les corps monosubstitués, incolores, indifférentes aux acides et aux bases.

Les monoacidylhydrazines contenant le groupe $(AzH^2)'$ se condensent très facilement avec les aldéhydes et les acétones. Elles forment de véritables hydrazones insolubles dans l'eau.

Leur diazotation conduit à des produits de substitution [1] de l'acide azothydrique:

$$R - CO - AzH - AzH^2 + AzO.OH = 2H^2O + R - CO - Az\Big\langle\begin{array}{l}Az\\ \| \\ Az\end{array}$$

désignés par Curtius sous le nom d'azides: (cette dénomination établit une confusion d'expression pour les carbazides, il vaudrait mieux désigner ces corps par le mot acidylhydrazines). Les sels de diazoïques transforment les acidylhydrazines en dérivés analogues avec élimination de sel d'amine aromatique :

$$R - CO - AzH - AzH^2 + C^6H^5Az = Az.SO^4H = C^6H^5AzH^3.SO^4H + R - CO - Az^3$$

Mais la formation de ce corps est précédée d'une autre réaction [2].

$$C^6H^5.CO - AzH - AzH^2 + HO.Az = Az.C^6H^5 = C^6H^5 - CO - AzH - AzH - Az = Az.C^6H^5 + H^2O$$

Ce produit intermédiaire est en général très instable. Il dérive d'un hydrure d'azote hypothétique $H^2Az - AzH - Az = AzH$ que

[1] *J. f. p. Ch.* [2], tom. L, pag. 285.

[2] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 1263.

Curtius a appelé le buzylène par comparaison avec l'hydrocarbure $CH^3—CH^2—CH=CH^2$ (butylène[1]).

Les azides de la série grasse sont des corps volatils, explosifs, incolores, insolubles dans l'eau, légèrement solubles dans les autres dissolvants. Chauffés, ils détonnent plus ou moins violemment, mais le plus souvent à des températures supérieures à leur point de fusion. Ils se comportent comme les chlorures et les bromures d'acide.

Les hydrates alcalins les dédoublent en azotures métalliques Az^3M et en sel de l'acide qui était combiné.

Avec l'alcool il se produit de l'uréthane et de l'azote :

$$C^6H^5.CO—Az^3 + C^2H^5OH \quad = \quad C^6H^5.AzH.CO.OC^2H^5 + Az^2$$

Avec l'eau il y a formation d'urée et dégagement d'azote et d'acide carbonique :

$$2C^6H^5.CO.Az^3 + H^2O = 2Az^2 + CO^2 + C^6H^5—AzH—CO—AzHC^6H^5$$

Sous l'influence du brome il se dégage de l'azote :

$$C^6H^5CO.Az^3 + Br^2 \quad = \quad Az^2 + C^6H^5CO.AzBr^2$$

Les acidylhydrazines[2] elles-mêmes agissent sur les azides avec mise en liberté d'azote. Il y a formation intermédiaire d'un dérivé de l'hydrure $H^2Az — AzH — AzH^2$ (prozane) qui subit une transposition moléculaire :

$$C^6H^5 — CO.Az^3 + H^2Az — AzHCOC^6H^5 = C^6H^5.CO.AzH.AzH.AzH.COC^6H^5 + Az^2$$

$$C^6H^5CO.AzH — AzH — AzH.COC^6H^5 \quad = \quad C^6H^5.AzH—CO—AzH.AzH—COC^6H^5$$

Les hydrazides des autres hydrazines n'offrent rien de particulier.

[1] Le sulfate de diazobenzène et l'hydrazide de l'acide hippurique ont permis cependant à Curtius de préparer l'hippuryl-phényl-buzylène

$$C^6H^5Az = Az — AzH — AzH.CO — CH^2 — AzH.CO—C^6H^5$$

en lamelles anisotropes incolores, fusibles à 86° se conservant sans altération sous un dessiccateur pendant une quinzaine de jours.

[2] Curtius et Heidenreich ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 55, 773, 2684 et *J. f. p. Ch.* [2], tom. LII, pag. 454.

DÉRIVÉS DES ACIDES BIBASIQUES

Ces acides agissent sur les hydrazines en donnant une fois ou deux la réaction signalée pour les acides monobasiques :

$$R<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} + H^2Az-AzH-R' = R<\begin{matrix}CO-AzH.AzHR'\\CO^2H\end{matrix} + H^2O$$

$$R<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} + \begin{matrix}H^2Az-AzHR'\\H^2Az-AzHR'\end{matrix} = R<\begin{matrix}CO-AzH-AzHR'\\CO-AzH-AzHR'\end{matrix}+2H^2O$$

Il arrive aussi qu'une seule molécule d'hydrazine se combine avec les deux fonctions acides à la fois. Il se produit alors un corps à chaîne fermée :

$$R<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} + \begin{matrix}H^2Az\\|\\HAz-R'\end{matrix} = R<\begin{matrix}CO-AzH\\|\\CO-AzH-R'\end{matrix}+2H^2O$$

Avec les acides bibasiques (1,4), il se forme assez souvent un dérivé imidé $R<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>Az-AzH-R'$.

Le premier terme de la série de ces acides, l'acide carbonique, fournit des combinaisons remarquables, de tous points analogues à celles que donne l'ammoniaque. Le sulfure de carbone, si comparable à CO^2, se conduit de la même façon. Il se dissout dans les hydrazines formant du thiocarbazinate d'hydrazine, d'où on peut extraire l'acide correspondant.

$$CS^2 + H^2Az-AzHR = CS<\begin{matrix}S.AzH^3-AzHR\\AzH-AzHR\end{matrix}$$

L'acide provenant de l'hydrazine de Curtius[1] fond à 124° en se décomposant. L'acide phénylhydrazine-dithiocarbazinique est cristallisé et fond à 96-97°. Les sels d'hydrazines de ces combinaisons rappellent par leur constitution celle du carbamate d'ammonium.

[1] Curtius et Heidenreich ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 55.

L'oxysulfure de carbone a même permis à Heller[1] de préparer avec la phénylhydrazine du monothiocarbazinate d'hydrazine.

Aux uréthanes correspondent des hydraziuréthanes et Curtius a encore signalé l'existence du composé :

$$C^2H^5.CO^2 - HAz - AzH - CO^2.C^2H^5$$

Ce corps à l'oxydation perd H^2 en produisant un azoïque de consistance huileuse et de couleur jaune foncée[2].

Aux urées et aux thio-urées peuvent être comparées les semicarbazides, les carbazides, les thiosemicarbazides, et les thiocarbazides. Leurs modes de formation sont analogues.

$CO<^{AzH^2}_{AzH-AzHR}$	$CO<^{AzH-AzH.R}_{AzH-AzH.R}$	$CS<^{AzH^2}_{AzH-AzHR}$	$CS<^{AzH-AzHR}_{AzH-AzHR}$
Semicarbazide	Carbazide	Thiosemicarbazide	Thiocarbazide

L'existence de ces corps parfaitement cristallisés a été signalée pour la première fois par Fischer, qui obtint les dérivés de la phénylhydrazine.

Les semi et thiosemicarbazides se produisent par l'action des sels d'hydrazine sur les les isocyanates et les isosulfocyanates alcalins.

La semicarbazide[3] de l'hydrazine de Curtius est en prismes incolores fusibles à 96° soluble dans l'eau et l'alcool. Elle jouit de propriétés alcalines et à ce titre donne facilement des sels. Grâce à la présence du groupe Az H^2 hydrazinique, ce corps peut encore se conduire comme une véritable hydrazine et se condenser par élimination d'une molécule d'eau avec les aldéhydes et les acétones. On a ainsi les semicarbazones.

Mais avec l'hydrazine la réaction qui donne naissance à la semicarbazide, est compliquée par la présence des deux groupes amidés. Aussi se produit-il un corps de forme

$$H^2Az - CO - AzH - AzH - COAzH^2$$

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXIII, pag. 269.

[2] Curtius et Heidenreich ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 55, 773, 2684 et *J. f. p. Ch.* [2], tom. LII.

[3] Curtius et Heidenreich ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 55. Voir aussi Thiele et Stange; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 31.

qui a été appelé hydrazodicarbonamide et peut se transformer en un azoïque sous l'influence des agents d'oxydation.

La semicarbazide se laisse diazoter en dérivé azoïmidé.

$$H^2Az—CO—AzH—AzH^2 + AzOOH = H^2Az—CO—Az\left\langle\begin{matrix}Az\\ \|\\ Az\end{matrix}\right. + 2H^2O$$

La semicarbazide de la phénylhydrazine est fusible à 172°.

L'amido-guanidine de Thiele peut aussi donner une semicarbazide

$$\begin{matrix}H^2Az — C — AzH — AzH — Az — CO — AzH^2\\ \| \\ AzH\end{matrix}$$

Widmann [1], en faisant agir les chlorures d'acides sur les semicarbazides, forme des dérivés acétylés.

Si au lieu de faire agir les hydrazines sur les cyanates alcalins, on les fait agir sur les isocyanates alcooliques, il se produit encore des semicarbazides alcoylés à la fonction amide [2].

$$O = C = Az — R + H^2Az — AzH.R' = O = C\begin{matrix}<AzHR\\ <AzH—AzHR'\end{matrix}$$

L'hydrazine produit dans ce cas, avec l'isocyanate de phényle, une phénylsemicarbazide isomère de celle de Fischer, mais qui s'en distingue par ses constantes physiques, parce qu'elle se laisse diazoter en une azoïmide, et qu'elle se condense très facilement avec les aldéhydes benzoïque, salicylique, cinnamique. Pour désigner la position du radical d'alcool, on numérote de la façon suivante la chaîne de la semicarbazide

$$\underset{(1)}{H^2Az} — \underset{(2)}{AzH} — \underset{(3)}{CO} — \underset{(4)}{AzH^2}$$

le corps C^6H^5 AzH — AzH — CO — AzH. (C^6H^5) est alors la 1-4 diphénylsemicarbazide.

[1] *Berichte*; tom. XXIX, pag. 1946.

[2] Curtius et Hoffmann; *J. f. p. Ch.*, tom. LIII, pag. 513.

11

La 4-méthyl-phénylsemicarbazide fond à 132°.

Le dérivé 4 — éthylique est en prismes clinorhombiques fusibles à 151°.

Les isosulfocyanates alcalins, et les isosulfocyanates alcooliques permettent de préparer les thiosemicarbazides.

La thiosemicarbazide [1] $H^2Az - CS - AzH - AzH^2$ a été préparée par Freund et Schander.

L'hydrazodithio-carbonamide $H^2Az - CS - AzH - AzH - CS - AzH^2$ a été obtenue par Curtius et Heindenreich [2].

Avec les isosulfocyanates alcooliques correspondants on peut préparer l'hydrazocarbonethioéthylamide [3]

$C^2H^5 . AzH - CS - AzH - AzH - CS - AzHC^2H^5$ décomposable à 270°.

La 1 — phénylthiosemicarbazide [4] $H^2Az - CS - AzH . AzHC^6H^5$ est en aiguilles fondant à 190°.

Les carbazides $R - Az H - Az H CO . Az H - Az H - R$ proviennent de l'action des hydrazines sur le carbonate d'éthyle, l'uréthane ou l'urée elle-même.

La carbazide de l'hydrazine fond à 152°. Elle est dédoublée par une longue ébullition avec les acides et les alcalis en hydrazine et CO^2. Elle forme des sels bien cristallisés, se condense d'après le mécanisme habituel avec deux molécules d'aldéhyde. Diazotée, elle est transformée en $CO < {Az^3 \atop Az^3}$ que Curtius appelle aussi la carbazide [5] (diazoïmide carbonyle).

Les acides bibasiques tels que l'acide malonique, succinique, même ceux qui ont une fonction éthylénique comme l'acide fumarique, donnent deux séries de dérivés acidylés.

Cependant les acides bibasiques 1, 3 (maloniques) et les acides

[1] *Berichte*, tom. XXIX, pag. 2500.

[2] *J. f. p. Ch.*, tom. LII, pag. 455.

[3] Freund et Ingart; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2877.

[4] Busch et Ridder; *Berichte*, tom. XXX, pag. 843 et Ruhemann et Kinner, tom. XX, pag. 3372.

[5] Curtius et Heidenreich; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 55 et *J. f. p. Ch.* tom. LII, pag. 455.

(1-4) (succinique, o. phtalique) peuvent se combiner en donnant une chaîne fermée. C'est ainsi que l'acide malonique se transforme avec l'hydrazine et la phénylhydrazine en pyrazololidone et phénylpyrazololidone.

$$CH^2 \left\langle \begin{array}{l} CO - AzH \\ \quad\quad\quad | \\ CO - AzH \end{array} \right. \qquad CH^2 \left\langle \begin{array}{l} CO - Az - C^6H^5 \\ \quad\quad\quad | \\ CO - AzH \end{array} \right.$$

Les acides (1-4) se condensent en dérivés des diazines α. Ainsi les acides succinique et orthophtalique [1] produisent respectivement

$$\begin{array}{l} CH^2 - CO - AzH \\ | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH^2 - CO - AzH \end{array} \qquad C^6H^4 < \begin{array}{l} CO - AzH \\ \quad\quad\quad | \\ CO - AzH \end{array}$$

Ces corps ne peuvent par diazotation se transformer en azoïmides, tandis que les dérivés de l'hydrazine et des acides isophtalique et terephtalique se transforment en diazoïmide $C^6H^4 < \begin{array}{l} COAz^3 \\ COAz^3 \end{array}$

HYDRAZIDINES

La réaction de formation a été indiquée par Pinner [2] et ses collaborateurs. Elle s'effectue en partant du sulfate d'hydrazine et des iminoéthers en présence de potasse et d'alcool.

Il se forme:

1° Une monohydrazidine.

$$R\ C \begin{array}{l} = AzH \\ \diagdown OC^2H^5 \end{array} + H^2Az - AzH^2 = R.C \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup AzH \\ \diagdown AzH - AzH^2 \end{array} + C^2H^5OH$$

2° Une dihydrazidine provenant d'un excès d'iminoéther sur la précédente

[1] Curtius et Davidi ; *J. f. p. Ch.*, tom. LIII, pag. 66.

[2] Pinner et Caro ; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2126 ; tom. XXVII, pag. 984 et 3173 ; tom. XXX, pag. 1871.

$$R.C\begin{cases}AzH \\ AzH.AzH^2\end{cases} + \begin{matrix}HAz \\ C^2H^5O\end{matrix}\Big\rangle C-RC^2{=}H^5OH+R-C\begin{cases}AzH^2\ HAz \\ Az - AzH\end{cases}\Big\rangle C-R$$

Les hydrazidines sont des combinaisons solides à réaction alcaline, formant facilement des sels. Elles se combinent aux aldéhydes par le radical Az H^2 hydrazinique.

La benzylidènetolénylhydrazidine par exemple est en paillettes blanches fusibles à 154°.

Deux molécules de tolénylhydrazidine peuvent se condenser avec une molécule de glyoxalbisulfite de sodium.

Les dihydrazidines ont des propriétés basiques plus faibles.

Le di-o-benzylhydrazidine est en paillettes fondant à 196° en se décomposant. Les acides et la chaleur, en lui faisant perdre de l'ammoniaque, la transforment en dérivé du triazol.

$$CH^3.C^6H^4-C\begin{cases}AzH^2HAz \\ Az-AzH\end{cases}\Big\rangle C-C^6H^4-CH^3 =$$

$$AzH^3+CH^3.C^6H^4-C\begin{cases}{=}Az \\ AzH-Az{=}\end{cases}C-C^6H^4.CH^3$$

Son chlorhydrate fond à 300°, l'azotate à 123°, mais il se décompose à cette température.

COMPOSÉS FORMAZYLIQUES.

Le nom de formazyle a été donné par Pechmann et par Bamberger au radical

$$-C\begin{cases}Az-AzH- \\ Az=Az-\end{cases}$$

Les composés formazyliques auront donc pour constitution

$$R-C\begin{cases}Az-AzH-R' \\ Az=Az-R''\end{cases}$$

Lorsque les deux radicaux R' et R'' sont identiques, la nécessité d'une nomenclature spéciale ne se fait pas sentir. Si ces deux radicaux sont différents (dérivés mixtes), la dénomination peut être effectuée en faisant précéder les noms des noyaux liés aux atomes d'azote des lettres *h* (hydrazine) et a (azoïque) suivant qu'ils sont en en relation avec le noyau hydrazinique ou la fonction azoïque.

Par exemple, le corps

$$H - C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup Az - AzH - C^6H^5 \\ \diagdown Az = Az - C^7H^7 \end{array}$$

sera l'hydrure de *h*-phényl-a-tolylformazyle, tandis que la combinaison

$$H - C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup Az - AzHC^7H^7 \\ \diagdown Az = AzC^6H^5 \end{array}$$

représente l'hydrure de *h*-tolyl-a-phénylformazyle.

Ces corps se rattachent aux hydrazines par leurs modes de préparation et les produits de décomposition qu'ils fournissent.

Ainsi Pinner les prépare en oxydant les azidines

$$R - C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup Az - AzH - R \\ \diagdown AzH - AzH - R \end{array} + O = H^2O + R - C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup Az - AzHR \\ \diagdown Az = AzR \end{array}$$

Pechmann a indiqué, pour l'obtention de l'hydrure de diphénylformazyle, l'action de la chaleur sur un mélange de formiate d'éthyle et de phénylhydrazine

$$C^6H^5.AzH - AzH^2 + CHO^2C^2H^5 = CHOAzH - AzH - C^6H^5 + C^2H^5OH$$

$$CHO - AzH - AzH - C^6H^5 + H^2Az - AzH - C^6H^5 + O = H^2O + HC\begin{array}{l} \diagup Az = Az.C^6H^5 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown Az - AzH.C^6H^5 \end{array}$$

Bamberger a fait réagir la phénylhydrazine sur la benzénylamidoxime

$$C^6H^5 - C\begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown AzOH \end{array} + 2H^2AzH - AzH - C^6H^5 = 2AzH^3 + H^2O + C^6H^5 - C\begin{array}{l} \diagup Az = Az - C^6H^5 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown Az - AzH - C^6H^5 \end{array}$$

Mais le meilleur mode de préparation est basé sur l'action desdiazoïques sur les aldéhydes ou les acétones contenant le groupement ($—CH^2 — CO—$). Les diverses phases de la réaction sont :

1° En solution acétique, il y a substitution du radical diazoïque à un atome d'hydrogène du groupement $(CH^2)''$ avec élimination de HCl et formation d'hydrazone

$$\begin{matrix} R—CH^2—CO—R' \\ + \\ ClAz{=}AzC^6H^5 \end{matrix} = \begin{matrix} R—CH—CO—R' \\ | \\ HCl + Az{=}Az—C^6H^5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R—C—CO—R' \\ \| \\ Az—AzH—C^6H^5 \end{matrix}$$

2° En présence de carbonate de sodium, la réaction va jusqu'à la formation du dérivé formazylique, par suite de la mise en liberté de l'acide $HCO^2 — R'$

$$\begin{matrix} R—C—CO—R' \\ \| \\ Az—AzH—C^6H^5 \end{matrix} + HO—Az{=}Az—C^6H^5 = \begin{matrix} R—C—Az{=}AzC^6H^5 \\ \| \\ Az—AzH—C^6H^5 \end{matrix} + CO^2H — R'$$

Il se produira un dérivé formazylique avec élimination de CO^2 et H^2O en partant d'un acide β-cétonique[1].

$$\begin{matrix} R—CO—C—CO^2H \\ \| \\ Az—AzHC^6H^5 \end{matrix} + HO—Az{=}AzC^6H^5 = R—CO—C\begin{matrix} \diagup Az{=}AzC^6H^5 \\ \diagdown Az—AzHC^6H^5 \end{matrix} + CO^2$$

Mais avec un corps tel que l'éther acétylacétique, on obtiendra d'abord une hydrazone en solution acide

$$\begin{matrix} CH^3—CO—C—CO^2C^2H^5 \\ \| \\ Az—AzH—C^6H^5 \end{matrix}$$

puis, en présence de carbonate de soude, il y aura élimination d'acide acétique et formation d'un dérivé formazylique à fonction éther-sel

$$\begin{matrix} C^6H^5—Az{=}Az—C—CO^2C^2H^5 \\ \| \\ Az—AzH\,C^6H^5 \end{matrix}$$

[1] Pechmann et Jenisch ; *Bericht.*, tom. XXIV, pag. 3255.

La même réaction a lieu avec l'éther propionylacétique et quel que soit l'excès de diazoïque dans ces conditions, le carboxéthyle ($CO^2C^2H^5$) n'est jamais attaqué.

Le radical benzoyle résiste aussi énergiquement à cette réaction; c'est ainsi qu'avec l'acide benzoylacétique le corps formé sera représenté par le schéma

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CO - C = Az - AzHC^6H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Az = Az - C^6H^5 \end{array}$$

En présence de potasse, les éthers des acides tels que l'acide acétylacétique (acide β. cétonique) donneront deux réactions différentes suivant le cas. Si on fait agir immédiatement le chlorure de diazoïque de telle sorte que la saponification de la fonction éther n'ait pas le temps de se faire, le radical cétonique sera détaché avec formation d'acides correspondants

$$\begin{array}{l} CH^3-CO-C-CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad \| \qquad\qquad\qquad + HO - Az = AzHC^6H^5 = CH^3 - CO^2H \\ \qquad\quad Az - AzH - C^6H^5 \quad + C^6H^5 - Az = Az - C - CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Az - AzH - C^6H^5 \end{array}$$

Mais si on abandonne pendant quelque temps le mélange d'éther et d'alcali à une température de 0°, de façon à ce qu'il y ait saponification, le diazoïque réagira avec élimination de CO^2, d'alcool, et il restera un dérivé formazylique à fonction cétonique [1].

$$\begin{array}{l} CH^3-CO-C-CO^2H + HO-Az=Az-C^6H^5 = CH^3-CO-C-Az=Az-C^6H^5 + CO^2 \\ \qquad\qquad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\quad Az - AzH - C^6H^5 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Az - AzH - C^6H^5 \end{array}$$

Avec le dérivé tétrazoïque du biphényle, il se produira un dérivé formazylique à chaîne fermée ou cycloformazylique.

$$R - C \begin{array}{l} \nearrow Az - AzH - C^6H^4 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \searrow Az = Az - C^6H^4 \end{array}$$

[1] Bamberger; *Berichte*, tom. XXV, pag. 3547 et Bamberger et Lorenzen; *Berichte*, tom. XXV, pag. 3539.

En présence de potasse caustique, et après un temps variable, le dérivé formazylique ne contient plus que le carbone méthylénique de l'éther 6-cétonique primitif par suite de la substitution d'un troisième radical de diazoïque au dernier groupement quel qu'il soit.

$$\begin{array}{l} C^6H^5Az = Az - \underset{\underset{Az - AzH - C^6H^5}{\|}}{C} - CO - C^6H^5 + HO - Az = Az - C^6H^5 = C^6H^5Az = Az - \underset{\underset{Az - AzH - C^6H^5}{\|}}{C} - Az = AzC^6H^5 \\ \qquad + C^6H^5CO^2H \end{array}$$

Cette manière d'envisager ces diverses réactions est confirmée par ce fait qu'on arrive au même corps en faisant agir la phénylhydrazine sur l'acide malonique et sur l'éther acétyl-acétique.

$$\begin{array}{l} CO^2H - CH^2 - CO^2H \\ \quad + \\ 3HO - Az = Az - C^6H^5 \end{array} = 2CO^2 + 3H^2O + C^6H^5 - Az = Az - \underset{\underset{Az - AzH - C^6H^5}{\|}}{C} - Az = Az - C^5H^6$$

Les composés formazyliques sont cristallisés et doués d'une coloration intense, qui varie du rouge orange au rouge violacé. Insolubles dans l'eau, ils se dissolvent assez facilement dans la plupart des dissolvants organiques.

La molécule de ces corps contient un groupement imidé dont l'hydrogène est remplaçable par un métal. Ainsi les solutions alcooliques qui sont d'un rouge plus ou moins brun virent au jaune sous l'influence des alcalis, mais les sels sont dissociés par l'eau.

Les acides peuvent également dissoudre les dérivés du formazyle. En solution sulfurique par exemple, ils prennent une coloration bleu violet, qui passe au rouge et qui finit par disparaître lorsqu'on étend d'eau la solution. L'anhydrique acétique et le chlorure de zinc les transforment à chaud en dérivés acétylés, les acides minéraux en triazines par séparation d'une molécule d'amine

$$CH^3-C\begin{cases}Az-AzHC^6H^5\\Az=Az-C^6H^5\end{cases} = CH^3-C\left(\begin{array}{c}Az\\Az\\Az\end{array}\right)\text{(noyau bicyclique)} + AzH^2C^6H^5$$

Les réducteurs peuvent agir de deux façons différentes :

Le sulfure d'ammonium en solution alcoolique donne une hydra zidine et une molécule d'amine, l'action réductrice se portant alors sur le radical diazoïque (E. Bamberger et P. de Gruyter).

$$R-C\begin{cases}Az-AzHC^6H^5\\Az=Az-C^6H^5\end{cases}+2H^2=R-C\begin{cases}Az-AzHC^6H^5\\AzH^2\end{cases}+C^6H^5AzH^2$$

Quand on opère la réduction avec du zinc et de l'acide acétique il y a dédoublement en phénylhydrazine et phénylhydrazide (H. von Pechmann).

$$R.C\begin{cases}Az-AzHC^6H^5\\Az=Az-C^6H^5\end{cases}+H^2+H^2O=R-CO-AzH-AzHC^6H^5+AzH^2-AzHC^6H^5$$

Ici la réduction se passe donc comme avec une hydrazone quelconque ; il y a fixation d'eau en même temps qu'hydrogénation. On peut même affirmer que la fixation d'eau précède l'hydrogénation, car les dérivés formazyliques mixtes tels que

$$C^6H^5-C\begin{cases}Az-AzH\,C^6H^5\\Az=Az\,C^7H^7\end{cases}$$

fournissent un mélange de 4 corps. Le composé précédent donne en effet, sous l'influence du zinc et de l'acide sulfurique de la phénylhydrazine, de la tolylhydrazine, de la benzoylparatolylhydrazine (1,2) et la benzoylphénylhydrazine (1,2).

L'action des oxydants sur les combinaisons formazyliques est des plus intéressantes et conduit aux dérivés du tétrazolium. L'oxydation peut s'effectuer au moyen de l'oxyde jaune de mercure, du permanganate de potasse ou du nitrite d'amyle en solution chlorhydrique.

$$R - C \begin{matrix} \nearrow Az - AzHC^6H^5 \\ \searrow Az = AzC^6H^5 \end{matrix} + O = R - C \begin{matrix} \nearrow Az - Az \lt \begin{matrix} C^6H^5 \\ OH \end{matrix} \\ \searrow Az = Az - C^6H^5 \end{matrix}$$

qui par transposition moléculaire donnera

$$R - C \begin{matrix} \nearrow Az - Az - C^6H^5 \\ \qquad\quad | \\ \searrow Az = Az \lt \begin{matrix} OH \\ C^6H^5 \end{matrix} \end{matrix}$$

Ces corps constituent des bases fortes.

Dérivés formazyliques mixtes. — On désigne sous ce nom des dérivés du type

$$R - C \begin{matrix} \nearrow Az - AzHC^6H^5 \\ \searrow Az = AzC^7H^7 \end{matrix}$$

Ils présentent des phénomènes de tautomérie très remarquables. A la formule précédente doit en effet correspondre un isomère

$$R - C \begin{matrix} \nearrow Az - AzHC^7H^7 \\ \searrow Az = AzC^6H^5 \end{matrix}$$

dans lequel le radical phényle est soudé à l'azote du groupement diazoïque et le radical tolyle à l'azote du groupement hydrazinique.

Tous ces dérivés, qu'il est facile de préparer en partant des phénylhydrazones ou des tolylhydrazones, qu'on traite par les chlorures de diazoïque en solution alcaline, sont cependant identiques tant par leurs propriétés physiques que par leurs propriétés chimiques.

En effet, ils fournissent les mêmes produits de condensation par l'action des acides minéraux concentrés[1]. C'est ainsi que le dérivé formazylique suivant :

$$C^6H^5 - C \begin{cases} Az - AzH\ C^6H^5 \\ Az = Az \quad C^7H^7 \end{cases}$$

qui, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, devrait donner de la toluidine et la phénephényltriazine, fournit la méthylphènephényltriazine et de l'aniline, composés identiques à ceux donnés par l'isomère

$$C^6H^5 - C \begin{cases} Az - AzH\ C^7H^7 \\ Az = Az\ C^6H^5 \end{cases}$$

Sous l'action du zinc et de l'acide sulfurique ces composés formazyliques donnent les mêmes produits de réduction. Cependant, quand on prépare les dérivés acétylés, on n'obtient pas des combinaisons isomériques, mais un mélange identique de deux dérivés acétylés distincts qu'on peut séparer par cristallisation fractionnée dans l'alcool bouillant.

Ces dérivés acétylés, traités séparément par le zinc et l'acide sulfurique, se scindent en dérivés hydraziniques qui permettent d'établir la constitution des composés formazyliques correspondants.

C'est ainsi que le dérivé acétylé $H - C \begin{cases} Az - Az < \begin{matrix} COCH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} \\ Az = Az - C^7H^7 \end{cases}$

donnera un mélange d'acétylphénylhydrazine (1-1) et de formyltolydrazine (1-2), tandis que son isomère $H - C \begin{cases} Az - Az < \begin{matrix} CO - CH^3 \\ C^7H^7 \end{matrix} \\ Az = Az - C^6H^5 \end{cases}$

donnera un mélange d'acétyltolylhydrazine (1-1) et de formylphénylhydrazine (1-2).

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXXVI, pag. 343.

Ces deux dérivés acétylés, qui devraient fournir par saponification deux composés formazyliques distincts, donnent le même produit.

DÉRIVÉS FORMAZYLIQUES

Hydrure de formazyle $H - C \begin{matrix} \diagup Az - AzHC^6H^5 \\ \diagdown Az = AzC^6H^5 \end{matrix}$ M. Von Pechmann [1] l'a préparé en chauffant un mélange de formiate d'éthyle et de phénylhydrazine.

Dans cette préparation, le produit principal de la réaction est de la formylphénylhydrazine, et il ne se forme que 40 % d'hydrure. L'orthoformiate d'éthyle peut, pour cette opération, être substitué au formiate [2].

L'action de la chaleur ou de la potasse sur l'acide diphénylformazylformique donne le même hydrure de formazyle (Bamberger).

Mais il est beaucoup plus simple et plus pratique d'obtenir ce composé en faisant agir l'acétate de diazobenzène sur une solution aqueuse d'acide malonique, refroidie à 0° et additionnée d'acétate de sodium.

Il faut avoir soin de n'ajouter le diazoïque que par très faibles proportions et de filtrer chaque fois pour séparer le précipité constitué par le dérivé formazylique. Sans cette précaution on obtiendrait du phényl-azo-diphénylformazyle. Le corps est purifié par cristallisation dans un mélange de benzine et de ligroïne.

Il cristallise en aiguilles rouges à reflets violets fusibles vers 119° et se dissout dans la plupart des dissolvants organiques, mais peu dans l'eau. Les acides minéraux concentrés lui donnent une coloration d'un bleu intense, qui passe au rouge par addition d'eau. Une solution alcoolique de ce corps est colorée en rouge intense par les alcalis.

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 3175.
[2] *J. f. p. C.*, tom. LIII, p. 472.

L'azotate d'argent donne dans les solutions alcooliques de diphénylformazyle un précipité rouge brique, qui est réduit par l'alcool bouillant.

En chauffant l'hydrure avec un mélange d'acide et d'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc, on obtient un dérivé acétylé

$$H - C \begin{cases} Az - Az\,(COCH^3)C^6H^5 \\ Az = Az\,C^6H^5 \end{cases}$$

en aiguilles orangées fusibles à 188-189°. Si on chauffe en proportions convenables l'hydrure de diphénylformazyle avec de l'anhydride acétique et de la poudre de zinc, on obtient le dérivé diacétylé de l'*azidine* correspondante

$$H - C \begin{cases} Az - Az\,(COCH^3)C^6H^5 \\ AzH - Az\,(COCH^3)C^6H^5 \end{cases}$$

Ce composé, fusible à 197°, peut encore s'obtenir en chauffant le dérivé acétylé de l'hydrure avec du zinc et de l'acide acétique, ce qui prouve bien sa constitution.

L'hydrure de diphénylformazyle donne naissance, quand on l'oxyde, aux sels de diphényltétrazolium. Par réduction il se forme des dérivés différents selon qu'on emploie comme agent le zinc et les acides ou le sulfure ammonique.

Dans le premier cas on obtient de la phénylhydrazine et de la formylphénylhydrazide et dans le second de la phénylhydrazine.

En solution alcaline le chlorure de diazobenzène réagit sur l'hydrure de diphénylformazyle pour donner le diphénylformazylazobenzène.

$$C^6H^5\,Az = Az - C \begin{cases} Az - AzH\,C^6H^5 \\ Az = Az\,C^6H^5 \end{cases}$$

Méthyldiphénylformazyle (diphénylformazylméthane)

$$CH^3 - C \begin{cases} Az - AzH\,C^6H^5 \\ Az = Az\,C^6H^5 \end{cases}$$

Il a été obtenu par l'action du chlorure de diazobenzène en solution alcaline soit sur la phénylhydrazone de l'acide pyruvique, soit sur l'hydrazone du biacétyle ou bien encore sur l'acide méthyl-acétyl-acétique (Bamberger et J. Muller).

Aiguilles orangées à reflets bleuâtres, fusibles vers 120-121°, solubles dans l'alcool bouillant, le benzène, le chloroforme et l'acétone, insolubles dans l'eau. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration bleu-verdâtre, qui vire au rouge par addition d'eau. Il est moins stable que l'hydrure correspondant.

Diphénylformazylbenzène $C^6H^5—C\begin{matrix}\nearrow Az—AzHC^6H^5 \\ \searrow Az=AzC^6H^5\end{matrix}$. Wislicenus[1] fait réagir le chlorure de diazobenzène sur une solution alcoolique bien refroidie de benzylidène-hydrazone, à laquelle on a ajouté la quantité équimoléculaire d'éthylate de sodium :

$$C^6H^5—CH=Az—AzH.C^6H^5+C^6H^5Az=AzCl=C^6H^5—C\begin{matrix}\nearrow Az—AzHC^6H^5 \\ \searrow Az=AzC^6H^5\end{matrix}+HCl$$

Von Pechmann[2] l'obtient en faisant agir la phénylhydrazine sur l'hydrazone du chlorure de benzoyle.

Pinner[3] a indiqué pour obtenir le diphénylformazylbenzéne de laisser en contact pendant quelque temps des solutions alcooliques de phénylhydrazine et de chlorhydrate d'iminoéther

$$C^6H^5 — C\begin{matrix}\nearrow AzHHCl \\ \searrow OC^2H^5\end{matrix} + 2C^6H^5AzH — AzH^2 + O =$$

$$AzH^4Cl + C^2H^5OH + H^2O + C^6H^5 — C\begin{matrix}\nearrow Az — AzHC^6H^5 \\ \searrow Az = AzC^6H^5\end{matrix}$$

Il est plus avantageux d'opérer comme suit :

On dissout dans 2 litres d'eau, 48 parties d'hydrazone phényl-

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 3456.

[2] *Ibid.*, tom.. XXVII, pag. 320.

[3] *Ibid.*, tom. XVII, pag. 182.

glyoxylique et 115 parties de carbonate de soude cristallisé ; on y ajoute une solution de chlorure de diazobenzène.

Le composé qui se dépose est purifié par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acétone.

Le diphénylformazylbenzène cristallise en paillettes d'un violet rouge à éclat bronzé, fusibles à 174-175°.

Insoluble dans l'eau, il se dissout dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne, avec une coloration rouge.

L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec une coloration violette, et l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu verdâtre qui passe au rouge par addition d'eau[1].

L'azotate d'argent en présence d'une trace d'ammoniaque précipite une solution alcoolique de diphénylformazylbenzène.

Le dérivé argentique violet correspond à la formule

$$C^6H^5 - C \begin{matrix} \nearrow Az - AzAg - C^6H^5 \\ \searrow Az = Az\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Ce sel d'argent est réduit quand on le chauffe avec de l'alcool. Comme tous les dérivés formazyliques, le diphénylformazylbenzène donne, lorsqu'on l'oxyde, des sels de triphényltétrazolium.

L'acide sulfurique concentré dissout ce dérivé formazylique et le transforme immédiatement en phénephényltriazine fusible à 123°.

Diparatolylformazylbenzène. — On l'obtient en traitant en solution alcaline la tolylhydrazone de l'aldéhyde benzylique par le chlorure de paradiazotoluène.

Il se présente sous la forme de paillettes d'un rouge foncé fusibles à 166°.

Bisdiphénylformazyle[2].

$$\begin{matrix} C^6H^5Az = Az \searrow \\ C^6H^5AzH - Az \nearrow \end{matrix} C - C \begin{matrix} \nearrow Az = AzC^6H^5 \\ \searrow Az - AzHC^6H^5 \end{matrix}$$

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 3456.

[2] *Ibid.*, tom. XXVI, pag. 2978.

On l'obtient en faisant agir le chlorure de diazobenzène sur une solution alcaline d'acide lévulique ou encore de tartrazine.

La réaction avec la tartrazine est :

$$\begin{array}{ll} CO^2H & CO^2H \\ | & | \\ C & —— C \\ \| & \| \\ Az—AzHC^6H^5 & Az—AzHC^6H^5 \\ & + \\ 2C^6H^5Az{=}Az—OH & \end{array} = \begin{array}{l} C^6H^5—AzH—Az \\ C^6H^5—Az{=}Az \end{array} \!\!>\! C—C \!<\!\! \begin{array}{l} Az — AzHC^6H^5 \\ Az = AzC^6H^5 \end{array}$$

$$+ CO^2 + 2H^2O$$

Paillettes rouges à reflets verts, fusibles à 226.

Ce corps possède les propriétés d'une base forte et ses sels sont solubles dans l'eau.

Le sulfate d'ammonium en solution alcoolique et à froid le transforme en bis-phénylhydrazidine, avec perte de $2\,C^6H^5AzH^2$.

$$\begin{array}{l} C^6H^5AzH — Az \\ H^2Az \end{array} \!\!>\! C — C \!<\!\! \begin{array}{l} Az — AzHC^6H^5 \\ AzH^2 \end{array}$$

DÉRIVÉS FORMAZYLIQUES MIXTES.

Hydrure de phényltolylformazyle.

$$H — C \!<\!\! \begin{array}{l} Az — AzH\,C^6H^5 \\ Az = Az — C^7H^7 \end{array} \longrightarrow H — C \!<\!\! \begin{array}{l} Az — AzH\,C^7H^7 \\ Az — Az — C^6H^5 \end{array}$$

Il cristallise dans l'alcool en paillettes d'un rouge rubis fusibles à 116-117°.

Ce corps donne deux dérivés acétylés distincts, que l'on sépare par cristallisations fractionnées dans l'alcool bouillant ; l'un, l'hydrure de *h*-acétylphényl-a-tolylformazyle, est fusible 157°,5 et l'autre, l'hydrure de *h*-acétyl-p-tolyl-a-phénylformazyle, est fusible à 161°.

Phényltolylformazylbenzène.

$$C^6H^5 — C \!<\!\! \begin{array}{l} Az — AzHC^6H^5 \\ Az — AzC^7H^7 \end{array} \longrightarrow C^6H^5 — C \!<\!\! \begin{array}{l} Az — AzHC^7H^7 \\ Az = AzC^6H^5 \end{array}$$

La benzylidène-hydrazone traitée par le p.-diazotoluène et la benzylidène-tolyl-hydrazone traitée par le chlorure de diazobenzène donne le même phényl-tolyl-formazylbenzène.

Ce corps cristallise en aiguilles d'un noir rougeâtre, fusibles vers 155° et solubles dans l'alcool.

Le zinc et l'acide sulfurique provoquent la scission de la molécule en phénylhydrazine, tolylhydrazine, benzoylphénylhydrazine (1-2) et benzoylparatolylhydrazine (1-2).

Les acides minéraux concentrés donnent de l'aniline et de la methylphènephényltriazine.

Par l'oxydation au moyen du nitrite d'amyle et de HCl se forme du chlorure de diphényl-p.-tolyl-tetrazolium.

DÉRIVÉS FORMAZYLIQUES A FONCTION CÉTONIQUE.

Diphényl-formazyl-méthylcétone. $CH^3—CO—C\begin{cases} Az — AzHC^6H^5 \\ Az = AzC^6H^5 \end{cases}$

Tout d'abord, on l'avait considérée comme la dihydrazone de l'aldéhyde mésoxalique[1].

$$C^6H^5 — AzH — Az = CH — CO — CH = Az — AzH — C^6H^5$$

Les conditions de formation de cette combinaison, à partir de l'éther acétylacétique, ont été indiquées précédemment. Mais il vaut mieux s'adresser à une solution alcoolique d'hydrazone de l'aldéhyde pyruvique, qu'on traite par une solution concentrée de chlorure de diazo-benzène[2]. Il se produit un précipité d'abord résineux qui ne tarde pas à devenir cristallin :

$$CH^3—CO—CH=Az—AzHC^6H^5+C^6H^5Az=AzOH=CH^3—CO—C\begin{cases} Az-AzHC^6H^5 \\ Az=AzC^6H^5 \end{cases}+H^2O$$

[1] C'est à M. Claisen que revient l'honneur d'avoir établi sa véritable constitution, et cet auteur l'a préparé en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur l'hydrazone de l'acétylacétone.

[2] Japp. et Klingman; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXLVII, pag. 217 et Bamberger, *Berichte*, tom. XXIV, pag. 3260.

Cette dernière façon d'obtenir ce composé ne laisse pas de doute sur sa constitution.

Bamberger et P. Wulz partent de l'acétone et du chlorure du diazobenzène [1].

Il est en paillettes rouges, fusibles à 134-135°, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, solubles dans les dissolvants organiques.

La diphénylformazyl-méthylcétone donne des dérivés sodé, potassique, argentique et ammonique, grâce à l'hydrogène de la fonction hydrazinique.

Les acides minéraux concentrés la transforment en phène-triazine-méthylcétone.

En chauffant la diphénylformazyl-méthylcétone avec de l'anhydride acétique, von Pechmann et K. Jenisch ont obtenu un dérivé du pyrazol cristallisant en paillettes dorées fusibles à 125°.

La phénylhydrazine réagit sur la diphényl-formazyl-méthylcétone en présence d'acide acétique.

La réduction par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium fournit l'acétylphénylhydrazidine.

Diphénylformazylphénylcétone. $C^6H^5—CO—C\begin{cases} Az — AzH\,C^6H^5 \\ Az = AzC^6H^5 \end{cases}$

Se prépare par les procédés généraux. On part de la benzoylacétone ou de l'acide benzoylacétique.

Si l'on s'était adressé à l'éther benzoylacétique et en opérant dans les mêmes conditions, on n'aurait obtenu que l'hydrazone correspondante :

$$C^6H^5 — CO — \underset{\underset{Az — AzHC^6H^5}{\|}}{C} — CO^2C^2H^5$$

La diphényl-formazyl-phényl-cétone cristallise en aiguilles rouge rubis à éclat métallique, fusibles à 141-142°.

Elle est soluble dans la plupart des dissolvants organiques et

[1] *Berichte*, tom. XXIV, pag. 2793.

dans les acides minéraux concentrés. Les dérivés sodique et argentique de ce corps sont peu stables ; le dernier détonne à chaud.

Avec la phénylhydrazine on obtient une hydrazone.

Les acides minéraux concentrés la dédoublent en phène-triazine-phényl-cétone et aniline.

Par réduction, on aura un mélange d'aniline et de benzoyl-phénylhydrazidine[1].

Di-p.-tolyl-formazyl-méthylcétone.

On la prépare en traitant l'acétyl-acétate de potassium par le chlorure de paradiazotoluène en présence de potasse caustique. Il constitue des aiguilles soyeuses, d'un rouge brique à reflets verts, fusibles vers 153-154°.

Di-α naphtyl formazyl-méthylcétone.

Ce composé, qui cristallise en aiguilles d'un noir verdâtre, fusibles vers 175°, est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et dans le benzène bouillant[2].

DÉRIVÉ FORMAZYLIQUE MIXTE A FONCTION CÉTONIQUE.

A-p.-tolyl-h-phénylformazylméthylcétone[3].

$$CH^3 - CO - C \begin{cases} Az - AzHC^6H^5 \\ Az = AzC^7H^7 \end{cases}$$

Elle provient de l'action de l'hydrazone pyruvique en solution alcoolique sur le chlorure de paradiazotoluène.

Paillettes grenats à reflets métalliques, fusibles à 126°.

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2786.
[2] *Ibid.*, tom. XXV, pag. 3539.
[3] *Ibid.*, tom. XXV, pag. 3539.



DÉRIVÉS FORMAZYLIQUES A FONCTION ACIDE.

Acide diphényl-formazyl-formique.

$$CO^2H - C \begin{matrix} \nearrow Az - AzHC^6H^5 \\ \searrow Az = AzC^6H^5 \end{matrix}$$

Il provient de l'action du chlorure de diazobenzène en solution alcoolique sur l'acide malonique [1] :

$$CO^2H—CH^2—CO^2H + 2C^6H^5Az{=}AzOH = \begin{matrix} CO^2H—C—Az = AzC^6H^5 + 2H^2O + CO^2 \\ \| \\ Az - AzHC^6H^5 \end{matrix}$$

Il se forme en même temps de la mésoxalylphénylhydrazone [2] :

$$CO^2H—CH^2—CO^2H + C^6H^5Az = AzOH = \begin{matrix} CO^2H— C— CO^2H + H^2O \\ \| \\ Az—AzHC^6H^5 \end{matrix}$$

Pour établir la constitution de l'acide formazylique, on s'est basé sur ce fait qu'il perd facilement une molécule de CO^2 et donne de l'hydrure de diphénylformazyle.

Il est susceptible de se transformer en diphénylformazylazobenzène sous l'influence d'une nouvelle molécule de diazoïque en solution alcaline.

L'acide cristallise en aiguilles rouges à reflets bleuâtres, fusibles à 164° en se décomposant.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, il se dissout dans le benzène et le chloroforme.

L'acide sulfurique produit une coloration bleue qui vire au rouge par addition d'eau.

On connaît les diphénylformazylformiates de potassium, de

[1] *Berichte*, tom. XVIII, pag. 962 et tom. XXV, pag. 3175.

[2] *Ibid.*, tom. XXI, pag. 118 et tom. XXIV, pag. 1241.

sodium, d'argent, d'ammonium, de baryum, de calcium, de zinc, de plomb, etc., etc.

Les agents d'oxydation transforment l'acide en sel de l'acide diphényltétrazoliumformique.

Le diphényl-formazyl-formiate d'éthyle cristallise en prismes rouges à reflets bleus, fusibles à 117°.

Les acides minéraux bouillants transforment les éthers diphénylformazylformiques en un mélange d'aniline, de phénazine

$$C^6H^4\langle{}^{Az}_{Az}\rangle C^6H^4$$ et d'αphène-triazine de Bischler.

L'oxydation de ces éthers donne les dérivés du tetrazolium correspondant.

A l'acide di-p-phénylolformazylformique :

$$CO^2H-C\begin{cases}Az-AzH-C^6H^4OH\\ Az=Az-C^6H^4OH\end{cases}$$

correspond le di-p-phénoxéthylformazylformiate d'éthyle :

$$CO^2C^2H^5-C\begin{cases}Az-AzH\ C^6H^4\ OC^2H^5\\ Az=Az-C^6H^4OC^2H^5\end{cases}$$

Ce corps, que l'on prépare par l'action du chlorure de diazophénétol en solution alcaline sur l'éther acétylacétique, se présente sous la forme d'aiguilles d'un rouge foncé à reflets bleus, fusibles à 127-128°, solubles dans le benzène et dans le chloroforme.

Une oxydation ménagée le convertit en dérivé du diphenoxytétrazolium, et, si l'on pousse plus loin l'oxydation, on arrive au tétrazol de Bladin :

$$CH\begin{cases}Az-AzH\\ Az=Az\end{cases}$$

Si on sature de vapeurs nitreuses une solution alcoolique de gaz chlorhydrique renfermant du diphénéthylformazylformiate

d'éthyle, on obtient l'éther de l'acide di-p-phénéthyltétrazolium carbonique :

$$C^2H^5 - CO^2 - C \begin{matrix} \nearrow Az - Az - C^6H^4OC^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ \searrow Az = Az < \begin{matrix} Cl \\ C^6H^4OC^2H^5 \end{matrix} \end{matrix}$$

Acide cyclodiphénylformazylformique.

$$HCO^2 - C \begin{matrix} \nearrow Az - AzH - C^6H^4 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \searrow Az = Az - C^6H^4 \end{matrix}$$

Son éther éthylique est une poudre rougeâtre amorphe, fusible vers 200-250° en se décomposant graduellement.

Insoluble dans la ligroïne et dans l'eau, il se dissout facilement dans le chloroforme.

Les vapeurs nitreuses en présence de HCl le transforment en chlorure de l'éther cyclodiphényltétrazolium carbonique.

DÉRIVÉS FORMAZYLIQUÉS MIXTES A FONCTION ACIDE.

Acide phényltolylformazylformique.

$$CO^2H - C \begin{matrix} \nearrow Az - AzH\,C^6H^5 \\ \searrow Az = Az\,C^7H^7 \end{matrix} \quad \text{ou} \quad CO^2H - C \begin{matrix} \nearrow Az - AzHC^7H^7 \\ \searrow Az = Az\,C^6H^5 \end{matrix}$$

On prépare cet acide soit en faisant réagir le chlorure de diazobenzène en solution alcaline sur la tolylhydrazone de l'éther acétylacétique et saponifiant, soit en faisant agir, toujours en solution alcaline, une solution de chlorure de diazotoluène sur la phénylhydrazone acétylacétique.

Cet acide cristallise en paillettes rougeâtres, fusibles à 164-165°, solubles dans l'éther, l'acétone, le chloroforme et le benzène, insolubles dans l'eau.

DÉRIVÉS FORMAZYLIQUES A FONCTION ACIDE ET CÉTONIQUE.

Acide diphénylformazylglyoxylique.

$$CO^2H - CO - C \begin{cases} Az - AzH\,C^6H^5 \\ Az = Az - C^6H^5 \end{cases}$$

C'est le produit de la réaction du chlorure de diazobenzène en solution alcaline sur l'acide pyruvique ou le pyruvate d'éthyle.

L'acide forme des aiguilles d'un rouge ponceau à éclat adamantin, fusibles à 166°, très solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, le benzène, peu solubles dans l'eau.

Quand on cherche à préparer le dérivé acétylé, en le chauffant avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc, on le transforme en un isomère, l'acide isodiphénylformazylglyoxylique, cristallisant en aiguilles jaune d'or fusibles vers 162°. L'acide sulfurique concentré dissout ce dernier acide avec une coloration verte qui passe lentement au violet.

Si on étend immédiatement d'eau cette solution sulfurique, l'acide iso est précipité sans altération, tandis qu'au bout de quelques heures on n'obtient plus que de l'acide diphénylformazylglyoxylique ordinaire[1].

Ce dernier possède une fonction cétonique dont l'oxygène peut être remplacé par le radical $=Az-AzHC^6H^5$ pour donner une hydrazone, qui, chauffée dans l'acide acétique, se transforme en phénylhydrazone d'une phénylcétopyrazalonazobenzène par perte d'eau :

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - AzH - Az = C \text{———} C - Az = Az - C^6H^5 \\ \quad | \qquad \| \\ \quad CO \quad Az \\ \quad \diagdown \; \diagup \\ \quad Az - C^6H^5 \end{array}$$

[1] Cette isomérie est, suivant Bamberger, d'ordre stéréochimique.

et un acide benzène-azophénylosotriazolcarbonique par perte d'une molécule d'aniline :

$$
\begin{array}{l}
CO^2H - C \text{---} C - Az = Az.C^6H^5 \\
\quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\
\quad\quad\quad Az \quad Az \\
\quad\quad\quad\quad \diagdown \diagup \\
\quad\quad\quad\quad Az - C^6H^5
\end{array}
$$

DÉRIVÉS AZOFORMAZYLIQUES.

Diphénylformazylazobenzène.

$$
C^6H^5Az = Az - C \begin{cases} Az - AzH\ C^6H^5 \\ Az = Az\ C^6H^5 \end{cases}
$$

Ce corps constitue la terme ultime de l'action du chlorure de diazoïque sur l'acétone, l'acide malonique, l'acide pyruvique, l'acide acétylacétique en solution alcaline et sur les hydrazones de ces produits[1].

Ce composé cristallise en paillettes bronzées fusibles à 162-163°, solubles dans le chloroforme, le benzène, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue qui vire au rouge par addition d'eau. Il donne des dérivés métalliques avec l'argent, le cuivre, le mercure.

Avec l'anhydride acétique il se produit un dérivé acétylé :

$$
C^6H^5 - Az = Az - C \begin{cases} Az - Az\ (CH^3 - CO)\ C^6H^5 \\ Az = AzC^6H^5 \end{cases}
$$

Par oxydation au moyen du nitrite d'amyle et de HCl on obtient le chlorure de benzène-azodiphényltétrazolium :

$$
C^6H^5 - Az = Az - C \begin{cases} Az - Az - C^6H^5 \\ \quad\quad\ | \\ Az = Az \begin{cases} Cl \\ C^6H^5 \end{cases} \end{cases}
$$

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 3178, 3201, 3547 et tom. XXVII, pag. 1475.

Benzène-azo-h-phényl-a-p.-tolyl-formazyle.

$$C^6H^5 - Az = Az - C \begin{cases} Az - AzHC^6H^5 \\ Az = Az - C^7H^7 \end{cases}$$

Ce corps, cristallisable en paillettes d'un rouge foncé à reflets bronzés, est fusible vers 174°-175°.

DÉRIVÉS GUANAZYLIQUES.

Si dans la formule générale des composés formazyliques :

$$R - C \begin{cases} Az - AzHR' \\ Az = Az - R'' \end{cases}$$

le radical R' est représenté par le groupement $\left(C \begin{cases} AzH \\ AzH^2 \end{cases} \right)$, les nouveaux corps constituent la classe des dérivés formazyliques de la guanidine, dont le type est le guanazylbenzène :

$$C^6H^5 - C \begin{cases} Az - AzH - C \begin{cases} AzH \\ AzH^2 \end{cases} \\ Az = Az - C^6H^5 \end{cases}$$

Les réactions de formation de ces composés ne sont pas différentes des précédentes. On fait réagir un chlorure de diazoïque sur les dérivés hydrazoniques aromatiques de l'amidoguanidine (benzylidéneamidoguanidine).

Les produits sont colorés en rouge orangé. Ils sont plus stables que les dérivés formazyliques correspondants, neutres et ne forment pas de sels. L'acide azoteux et l'acide azotique à chaud les transforment en tétrazol.

Guanazylbenzène. $C^6H^5 - C \begin{cases} Az - AzH - C \begin{cases} AzH \\ AzH^2 \end{cases} \\ Az = Az - C^6H^5 \end{cases}$

Il forme des prismes orangé fusibles à 199°, insolubles dans l'eau et dans les alcalis. Il se dissout dans la plupart des dissolvants organiques à l'exception de l'éther et de la ligroïne.

Quand on sature de vapeurs nitreuses une solution chloroformique de guanazylbenzène jusqu'à décoloration complète, on le transforme en diphényltétrazol.

On peut obtenir ce dernier corps en traitant par l'acide azotique concentré le guanazylbenzène. Vers 50° la réaction s'effectue brusquement, et il faut avoir soin de maintenir la température au-dessous de 80°, faute de quoi on obtiendrait un mélange de diphényltétrazol et de paranitrodiphényltétrazol.

On a indiqué l'existence d'un certain nombre de corps guanazyliques substitués au noyau benzénique du radical azoïque et qui se forment par l'action du chlorure de diazobenzène substitué sur la benzylidène-aminoguanidine :

$$C^6H^5 - C \begin{cases} = Az - AzH - C \begin{cases} = AzH \\ - AzH^2 \end{cases} \\ - Az = AzC^6H^4 - AzH^2 \end{cases}$$

$$AzO^2C^6H^4 - C \begin{cases} = Az - AzH - C \begin{cases} = AzH \\ - AzH^2 \end{cases} \\ - Az = AzC^6H^5 \end{cases}$$

DEUXIÈME PARTIE

DÉRIVÉS A CHAINE FERMÉE

OXYBIAZOLS ET THIOBIAZOLS.

Si, dans le furfurane et le thiophéne, on remplace deux des groupements (CH)''' par deux atomes d'azote consécutifs trivalents, on aura[1] :

$$O\left\langle\begin{matrix} CH = Az \\ \quad\ \ | \\ CH = Az \end{matrix}\right. \qquad S\left\langle\begin{matrix} CH = Az \\ \quad\ \ | \\ CH = Az \end{matrix}\right.$$

Oxybiazol ou biazoxol — Thiobiazol

Deux atomes d'hydrogène s'ajoutant à ces noyaux par rupture d'une des doubles liaisons donneront des dihydroxybiazols et des dihydrothiobiazols, qui ont reçu les noms respectifs d'oxybiazolines et thiobiazolines :

$$O\left\langle\begin{matrix} CH^2 - AzH \\ \qquad\ | \\ CH = Az \end{matrix}\right. \qquad S\left\langle\begin{matrix} CH^2 - AzH \\ \qquad\ | \\ CH = Az \end{matrix}\right.$$

Oxybiazoline — Thiobiazoline

D'ailleurs, de même que le furfurane et le thiophène peuvent donner de véritables phénols ne différant des corps générateurs que par un atome d'oxygène en plus, de même les oxybiazols et les thiobiazols pourront donner des phénols ou des thiophénols représentés respectivement par les formules :

[1] Hantzsch et Weber ; *Berichte*, tom. XX, pag. 3118.

```
  ,CH = Az
O<    |
  `C = Az
   |
   OH
```

oxybiazoxol

```
  ,CH = Az
S<    |
  `C = Az
   |
   OH
```

oxythiobiazoxol

```
  ,CH = Az
O<    |
  `C = Az
   |
   SH
```

thiobiazoxol

```
  ,CH = Az
S<    |
  `C = Az
   |
   SH
```

dithiobiazol

Dans les oxybiazolines et les thiobiazolines, les deux atomes d'hydrogène du groupement CH^2 peuvent être remplacés par un atome d'oxygène ou un atome de soufre. On aura :

```
  ,CH = Az
O<    |
  `C — AzH
   ||
   O
```

oxybiazolone

```
  ,CH = Az
S<    |
  `C — AzH
   ||
   O
```

thiobiazolone

```
  ,CH = Az
O<    |
  `C — AzH
   ||
   S
```

pseudothiobiazolone de Freund

```
  ,CH = Az
S<    |
  `C — AzH
   ||
   S
```

dithiobiazolone de Freund

Il convient de remarquer toutefois que ces biazolones ne sont en réalité que les formes tautomères des phénols ou thiophénols précédents.

Ces combinaisons et leurs dérivés ont été étudiés par Freund, par Busch, par Pulvermacker et par Marckwald.

Un certain nombre de réactions ont été indiquées par ces divers auteurs pour former ces noyaux cycliques à 5 atomes, contenant deux azotes contigus avec du soufre ou de l'oxygène.

Pinner et Caro[1] traitent par l'acide azoteux les hydrazidines. La ditolénylhydrazidine donne, par exemple, par oxydation :

$$CH^3-C^6H^4-C\begin{matrix}\diagup AzH^2H^2Az\diagdown \\ \diagdown Az - Az \diagup\end{matrix}C-C^6H^4-CH^3 \longrightarrow CH^3-C^6H^4-C\begin{matrix}\diagup AzH \quad O \diagdown \\ \diagdown AzH-AzH \diagup\end{matrix}C-C^6H^4-CH^3$$

un excès d'acide azoteux ferme la chaîne avec dégagement d'azote et d'eau :

$$CH^3-C^6H^4-C\begin{matrix}\diagup AzH \quad O \diagdown \\ \diagdown AzH-AzH \diagup\end{matrix}C-C^6H^4-CH^3 + AzO.OH =$$

$$Az^2 + 2H^2O + CH^3-C^6H^4-C\begin{matrix}\diagup \quad O \quad \diagdown \\ \diagdown Az-Az \diagup\end{matrix}C-C^6H^4-CH^3$$

Il se forme ainsi un dérivé du biazoxol.

D'après Freund et Kœnig[2], on obtient un dérivé de l'oxybiazoline en faisant agir le chlorure de carbanile de Selle et Zierold[3] sur les dérivés acidylés des hydrazines :

$$\begin{matrix} & & C^6H^5-AzH-Az \\ & Cl & \| \\ C^6H^5-Az= & C & + \quad CH \\ & Cl & HO\diagup \end{matrix} = 2HCl + \begin{matrix} C^6H^5 - & Az - Az \\ & | \qquad \| \\ C^6H^5-Az=C & \qquad CH \\ & \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

Freund[4] a également fait réagir le phosgène ou chlorure de carbonyle sur les dérivés acétylés des hydrazines et sur les semicarbazides. Dans le premier cas, se produisent les biazolones homologues substituées au carbone ; dans le second, ce sont des amidobiazolones également substituées au carbone.

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 3273.
[2] *Ibid.*, tom. XXVI, pag. 2869.
[3] *Ibid.*, tom. VII, pag. 1228.
[4] *Ibid.* tom. XXIV, pag. 4178.

$$C^{10}H^7 - AzH - AzH \qquad\qquad C^{10}H^7 - Az - Az$$
$$\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!CO + \overset{|}{C} - CH^3 = \qquad O{=}\overset{|}{C} \quad \overset{\|}{C} - CH^3 + 2HCl$$
$$\qquad\qquad \overset{/\!/}{O} \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\!\underset{O}{}\!\diagup$$

$$C^{10}H^7 - AzH - AzH \qquad\qquad C^{10}H^7 - Az - Az$$
$$\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!CO + \overset{|}{C} - AzH^2 = \qquad O = \overset{|}{C} \quad \overset{\|}{C} - AzH^2 + 2HC$$
$$\qquad\qquad \overset{/\!/}{O} \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\!\underset{O}{}\!\diagup$$

En remplaçant dans ces réactions le phosgène par le thiophosgène, il se forme des corps que Freund appelle des pseudo-thiobiazolones par opposition aux thiobiazolones :

$$R - AzH - AzH \qquad\qquad R - Az - Az$$
$$\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!SC + \overset{|}{C} - AzH^2 = \quad S = \overset{|}{C} \quad \overset{\|}{C} - AzH^2 + 2HCl$$
$$\qquad\qquad \overset{/\!/}{O} \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\!\underset{O}{}\!\diagup$$

Pulvermacker[1] ferme la chaîne en s'adressant aux thiosemicarbazides, qu'il traite par les anhydrides d'acide. Le dérivé acidylé formé donne par perte d'eau un composé qu'on peut considérer comme appartenant soit aux thiobiazols, soit aux thiobiazolines:

$$\qquad H^2Az - AzH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad AzH - AzH$$
$$(R' - CO)^2O + \overset{|}{C} = AzR = R' - CO^2H + R' - \overset{|}{CO} \quad \overset{|}{C} = Az - R$$
$$\qquad\qquad \underset{HS}{\diagup} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \underset{HS}{\diagup}$$

$$AzH - AzH \qquad\qquad\qquad Az - AzH \qquad\qquad\qquad Az - Az$$
$$R' - \overset{|}{CO} \quad \overset{|}{C} = AzR = H^2O + R' - \overset{\|}{C} \quad \overset{|}{C} = Az - R \text{ ou } R' - \overset{\|}{C} \quad \overset{\|}{C} - AzH - R$$
$$\qquad \underset{HS}{\diagup} \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\!\underset{S}{}\!\diagup \qquad\qquad\qquad \diagdown\!\underset{S}{}\!\diagup$$

Freund et Meinecke[2] ont employé la même réaction.

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 613.
[2] *Ibid.*, tom. XXIX, pag. 2511.

Busch et Ridder[1] arrivent à des composés semblables en faisant réagir les aldéhydes sur les thio-semicarbazides :

$$C^6H^5{-}COH + \underset{HS}{\overset{C^6H^5-AzH-AzH}{C}}{=}Az{-}C^6H^5 = H^2O + \underbrace{C^6H^5{-}\overset{C^6H^5-Az}{CH}\;\overset{AzH}{C}{=}AzC^6H^5}_{\text{(S) imidothiobiazoline}} \text{ ou } \underbrace{C^6H^5{-}\overset{C^6H^5-Az}{CH}\;\overset{Az}{C}{-}AzH{-}C^6H^5}_{\text{(S) amidothiobiazol}}$$

Enfin, Freund[2] a pu obtenir soit les thiobiazolones, soit les dithiobiazolones par l'action du phosgène ou du thiophosgène sur les thiosemicarbazides :

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}{>}CO + \underset{S}{\overset{C^6H^5-AzH-AzH}{C}}{-}AzH = C^6H^5 = \underbrace{\overset{C^6H^5-Az}{CO}\quad\overset{AzH}{C}}_{S}{=}AzC^6H^5 + 2HCl$$

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}{>}CS + \underset{HS}{\overset{C^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH}{C}}{=}Az{-}C^6H^5 = \underbrace{\overset{C^6H^5-Az}{SC}\quad\overset{AzH}{C}}_{S}{=}Az{-}C^6H^5 + 2HCl$$

Les dithiobiazolones prennent encore naissance dans l'action du sulfure de carbone sur les acides thiocarbaziniques :

$$SCS + \underset{HS}{\overset{R-AzH-Az}{C}}{-}SH = S{=}\underbrace{\overset{R-Az}{C}\quad\overset{Az}{C}}_{S}{-}SH + H^2S$$

Comme on le voit dans cette réaction, il se produit les thiophénols des dithiobiazolones[3].

[1] *Berichte*, tom. XXX, pag. 849.
[2] *Loc. cit.*
[3] Busch ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 2507.

BIAZOXOLS OU OXYBIAZOLS

Ditolylbiazoxol ou ditolyl-oxybiazol.

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad O \\ CH^3 - C^6H^4 - C \diagup \quad \diagdown C - C^6H^4 - CH^3 \\ \quad \| \quad\quad \| \\ Az - Az \end{array}$$

Ce corps est en aiguilles brillantes, très peu solubles ou insolubles dans l'eau, les acides, les alcalis, l'alcool, l'acétone. Il forme, avec le nitrate d'argent, une combinaison caractéristique :

$$C^{16}H^{14}Az^2O, AgAzO^3$$

en aiguilles blanches, qui détonnent vers 280°, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid (Pinner et Caro).

OXYBIAZOLINES

Ces composés sont des bases faibles qui, par addition d'eau, s'hydrolysent en dérivés appartenant au groupe de l'urée. On pourrait théoriquement les considérer comme des produits de condensation des oxybiazolones et de l'aniline.

Phényl-phénylimidoxybiazoline.

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az - Az \\ | \quad\quad \| \\ C^6H^5Az = C \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

On peut admettre que le dérivé formylé de la phénylhydrazine agit sous sa forme tautomère en présence de chlorure de carbanile pour donner ce corps.

Cette biazoline cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 99°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, difficilement solubles dans la ligroïne, insolubles dans l'eau.

Le chlorhydrate est en aiguilles blanches, fusibles à 185-186°, dissociable par l'eau.

Az -phényl-méthyl-phénylimidoxybiazoline

$$\begin{array}{c} C^6H^5-Az-Az \\ C^6H^5Az=C \quad C-CH^3 \\ O \end{array}$$

obtenue au moyen de l'acétylphénylhydrazine, elle forme des aiguilles fusibles à 75°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine, difficilement solubles dans la ligroïne.

Le chloroplatinate fond à 97° $(C^{15}H^{13}Az^3O,HCl)^2PtCl^4$

L'eau la décompose en acétylamidodiphénylurée

$$\begin{array}{c} C^6H^5-AzH-CO-Az-AzH-CO-CH^3 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

fusible à 181°.

$$\text{Thiobiazolines. } S\begin{cases} CH^2-AzH \\ C-Az \\ | \\ R \end{cases}$$

Pulvermacker a décrit un certain nombre de dérivés amidés de ce noyau, provenant de la substitution du radical $=Az-R'$ aux deux hydrogènes de CH^2. La réaction donnant naissance à ces produits a été décrite.

Ces corps peuvent correspondre à deux formules tautomères. Ils sont cristallisés, solubles dans l'eau, au moins ceux qui correspondent aux acides gras contenant un petit nombre d'atomes de carbone. Ils ont de faibles propriétés basiques, et fournissent, avec l'acide azoteux, des corps nitrosés donnant la réaction de Liebermann.

L'iodure de méthyle les transforme en iodométhylates.

Méthylimidothiobiazoline S⟨ CH = Az | C — AzH ‖ Az — CH^3

$$S\begin{cases} CH = Az \\ \quad | \\ C - AzH \end{cases} \qquad C = Az - CH^3$$

Elle a été obtenue par l'action déshydratante du chlorure d'acétyle sur le dérivé formylé de la méthyl-4-thiosemicarbazide.

Le chlorhydrate de cette base est en lames rhombiques fusibles à 245°, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

La base libre, d'abord huileuse, se solidifie dans le vide en masse rayonnée fondant à 65-66°, très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne.

Méthylimidométhylthiobiazoline

$$S\begin{cases} C(CH^3) = Az \\ \quad | \\ C - AzH \end{cases} \qquad C = Az - CH^3$$

Le chlorhydrate de la base fond à 211-212°.

La base libre cristallise dans le benzène en cristaux hexagonaux fusibles à 112°, solubles dans l'eau, l'alcool, peu solubles dans l'éther, le benzène, insolubles dans la ligroïne et le chloroforme.

La combinaison nitrosée fond à 56°.

L'iodométhylate se dissout facilement dans l'alcool et l'eau; il fond à 150-151°.

La base méthylée libre est en aiguilles incolores subissant la fusion à 248-249°.

Allylimidothiobiazoline

$$S\begin{cases} CH = Az \\ \quad | \\ C - AzH \end{cases} \qquad C = Az - CH^2 - CH = CH^2$$

Petits cristaux fondant à 73°, très solubles dans l'eau et l'alcool, fournissant un dérivé nitrosé liquide.

Phénylimidothiobiazoline

$$S\begin{cases} CH = Az \\ \quad | \\ C - AzH \\ \| \\ Az - C^6H^5 \end{cases}$$

Aiguilles satinées fondant à 173°.

Le corps, purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique, est presque insoluble dans l'eau et l'éther, très soluble dans le méthanol et l'éthanol.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique froid. La soude le précipite inaltéré de cette solution.

Son chloroplatinate est jaune brun amorphe.

La base est très stable. Elle ne s'oxyde pas à l'ébullition par l'oxyde mercurique et n'est pas hydrogénée par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Le dérivé nitrosé cristallise en aiguilles fusibles à 80-81° avec décomposition. Il se dissout dans l'éther, le chloroforme.

L'iodométhylate de la base fond à 203-204°.

Phénylimido-méthyl-thiobiazoline

$$S\begin{cases} CH^3 \\ | \\ C = Az \\ \quad | \\ C - AzH \\ \| \\ Az - C^6H^5 \end{cases}$$

Elle est insoluble dans l'eau et l'éther, très soluble dans l'alcool chaud.

Le chlorhydrate $C^9Az^3H^9S,HCl$ est en aiguilles fusibles à 190-191°.

Le dérivé nitrosé fond à 114-115°, l'iodométhylate à 118°.

Allylimido-phénylthiobiazoline

$$S\left\langle\begin{array}{l} C(C^6H^5) - AzH \\ \quad | \\ C(=Az-CH^2-CH=CH^2) = Az \end{array}\right.$$

Elle fond à 115°, se dissout dans l'alcool. Son dérivé nitrosé est fusible à 95°. Il est soluble dans la benzine, le chloroforme, peu soluble dans la ligroïne et l'alcool, insoluble dans l'éther.

OXYBIAZOLONES $O\left\langle\begin{array}{l} CO-AzH \\ \quad\ | \\ CH = Az \end{array}\right.$

Les dérivés de ce noyau se forment par l'action du chlorure de carbonyle sur les dérivés acidylés des hydrazines ; mais, si l'on opère avec une semicarbazide, c'est un dérivé imidé ou aminé qui se forme.

β-naphtyl-méthyl-oxybiazolone $O\left\langle\begin{array}{l} CO-Az-C^{10}H^7 \\ \quad\ | \\ C(CH^3) = Az \end{array}\right.$

Elle provient de l'acétyl-β-naphtylhydrazine ; et fond à 125° (Hilringhaus).

L'α . naphtyl-amidoxybiazolone $O\left\langle\begin{array}{l} CO - Az - C^{10}H^7 \\ \quad\ | \\ C(AzH^2) = Az \end{array}\right.$

est fusible à 227°.

L'α. naphtyl-méthyl-oxybiazolone est en aiguilles incolores fusibles à 89°.

L'α. naphtyl-phényl-oxybiazolone fond à 136°.

L'α. naphtyl-amidoxybiazolone fond à 212° (Schuftan).

Diphényl-oxéthyl-dioxybiazolone

$$\begin{array}{ccccc} C^6H^5-Az-Az & & & & Az-Az-C^6H^5 \\ OC \quad C-CHOH-CHOH-C \quad CO \\ \diagdown O \diagup & & & & \diagdown O \diagup \end{array}$$

C'est le dérivé de la diphénylhydrazide tartrique.

Thiobiazolones[1] $S\langle \begin{array}{l} CO-Az-R \\ C=Az \\ | \\ R' \end{array}$

Le phosgène se comporte vis-à-vis des thiosemicarbazides comme avec les semicarbazides elles-mêmes.

Les corps formés seront des dérivés amidés du noyau précédent.

β. **Naphtyl-anilidothiobiazolone.** $S\langle \begin{array}{l} CO-Az-C^{10}H^7 \\ C=Az \\ | \\ AzH-C^6H^5 \end{array}$

Elle fond entre 198-199°.

La β. naphtylamidothiobiazolone fond à 220°.

L'o. tolyl-amidothiobiazolone[2] fond à 278-279°. Elle cristallise de l'acide acétique glacial.

Sulfhydrate de phényl-thiobiazolone. $S\langle \begin{array}{l} CO-Az-C^6H^5 \\ C=Az \\ | \\ SH \end{array}$

Ce corps a été obtenu par Busch[3] en faisant réagir le phosgène sur l'acide phénylcarbazinique.

[1] Freund; *Berichte*, tom. XXIV, pag. 4178.
[2] Kœnig; *Ibid.*, tom. XXVI, pag. 2876.
[3] Busch; *Ibid.*, tom. XXVII, pag. 2507.

Ce sont des aiguilles brillantes, solubles dans les solvants organiques, fusibles à 86-87°.

Le chlorure ferrique transforme le sulfhydrate en disulfure $(C^8H^5Az^2O^5)^2S^2$ qui constitue des aiguilles jaune clair fondant à 78-79°, solubles dans le chloroforme et l'alcool.

PSEUDO-THIOBIAZOLONES. $O\left\langle\begin{array}{l} \overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-Az-R \\ \quad\quad\ | \\ \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}=Az \end{array}\right.$

Le thiophosgène, en fournissant le groupement CS avec éliminanation de 2HCl, ferme la chaîne d'un dérivé acidylé des hydrazines, pour donner ces corps.

La β. naphtyl-méthyl-pseudo-thiobiazolone $O\left\langle\begin{array}{l} \overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-Az-C^{10}H^7 \\ \quad\quad\ | \\ \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=Az \end{array}\right.$

provient de l'acétyl-naphtylhydrazine. Elle fond à 109°.

L'α. naphtyl-méthyl-pseudo-thiobiazolone fond à 136°.
L'α. naphtyl-amido-thiobiazolone fond à 218°.

DITHIOBIAZOLONES $S\left\langle\begin{array}{l} CS-AzH \\ \quad\quad\ | \\ CH=Az \end{array}\right.$

Thiophénol de la dithiobiazolone $S\left\langle\begin{array}{l} \overset{\displaystyle SH}{\overset{|}{C}}=Az \\ \quad\ \ | \\ \underset{\displaystyle S}{\underset{\|}{C}}-AzH \end{array}\right.$

Ce corps paraît se présenter plutôt sous la forme tautomère

$$S\left\langle\begin{array}{l} \overset{\displaystyle SH}{\overset{|}{C}} = Az \\ \qquad\quad | \\ \underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{C}} = Az \end{array}\right.$$

Le sulfhydrate d'hydrazine, le sulfure de carbone et la potasse alcoolique, chauffés, abandonnent par refroidissement le sel d'hydrazine de ce produit en aiguilles jaunes fondant à 186°. Le corps lui-même est blanc jaunâtre, fusible à 168°, soluble dans l'éther, l'acool chaud, les alcalis.

Son sel dipotassique $C^2Az^2S^3K^2$ en aiguilles microscopiques fond à 235°. Le sel diargentique est blanc verdâtre.

Chauffé avec le chlorure de benzoyle, les deux atomes de métal sont remplacés par 2 $(C^6H^5-CO)'$; le nouveau corps fond à 184-185°.

Avec le chlorure de benzyle, deux radicaux $(C^6H^5CH^2)'$ se substituent aux atomes métalliques.

Le sulfure de carbone en excès[1], en réagissant sur la phénylhydrazine en solution alcoolique, donne du phényl-carbazinate de phénylhydrazine. Chauffé avec de la potasse alcoolique au réfrigérant ascendant, le mélange laisse déposer par refroidissement le corps

$$S\left\langle\begin{array}{l} CS-Az-C^6H^5 \\ \qquad\ \ | \\ \underset{\displaystyle SK}{\underset{|}{C}} = Az \end{array}\right.$$

en aiguilles incolores fusibles à 240°, solubles dans l'alcool et l'eau.

Le sel de baryum est en fines aiguilles, celui de calcium est soluble dans l'eau, ceux de mercure et de plomb sont jaune intense, celui de cuivre brun jaune.

[1] Busch ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 2507.

L'acide correspondant constitue des aiguilles blanches, très oxydables, peu solubles dans l'eau et la ligroïne, fusibles à 90-91°. Il est très soluble dans le carbonate de sodium, déplace l'acide acétique de ses sels ; c'est donc un acide fort.

Les agents réducteurs (Na et alcool) le réduisent en régénérant la phénylhydrazine.

Le permanganate de potassium oxyde le radical SH en SO^3H : le sel de potassium de l'acide sulfoné résultant fond à 268°, il cristallise en aiguilles jaunes. Le sel d'argent forme un précipité blanc. Le sel de potassium n'a pu être obtenu.

Les oxydants tels que le chlorure ferrique enlèvent deux atomes d'hydrogène à deux molécules de phényldithiobiazoline : il se produit un disulfure[1] :

$C^6H^5 — Az — Az$ Az — Az — C^6H^5

S = C C — S — S — C C = S

S S

Ce corps est en paillettes jaune vif, insolubles dans l'eau, fusibles à 108-109°.

L'ammoniaque alcoolique sépare les deux noyaux en régénérant le produit sulfuré et un corps aminé que Busch considère comme un dérivé de l'hydroxylamine.

$C^6H^5 — Az — Az$

S = C C — S — AzH^2

S

Les amines grasses et aromatiques primaires ou secondaires agissent de même.

Le dérivé aminé précédent se condense avec les aldéhydes benzoïque et cinnamique par élimination d'une molécule d'eau.

[1] Busch ; *Berichte*, tom. XXIX, pag. 2127.

PYRAZOLS.

Ces corps sont constitués par des noyaux fermés à 5 atomes dont deux d'azote contigus. On peut les considérer comme des pyrrols dans lesquels un atome d'azote trivalent se serait substitué à (CH)'''. On aura donc pour le schéma représentatif du pyrazol le plus simple :

$$HAz \begin{cases} Az = CH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH = CH \end{cases}$$

Pour indiquer les divers atomes où la substitution peut s'effectuer, on numérote (1) l'atome d'azote imidé, (2) le second atome d'azote. Ainsi la substance

$$C^6H^5.Az \begin{cases} Az_{2} = C_{3} - CH^3 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ C_{5} = C_{4} - C^6H^5 \\ | \\ CH^3 \end{cases}$$

serait le 1.4-phényl-3,5-diméthyl-pyrazol.

Ces corps prennent naissance dans un certain nombre de réactions générales.

1° Buchner fait agir l'éther de l'acide diazoacétique sur les éthers d'acides acétyléniques :

$$\begin{matrix} Az - CH - CO^2R \\ /\!\!/ \quad / \\ Az \\ + \\ C \equiv C - CO^2R \\ | \\ CO^2R \end{matrix} = HAz \begin{cases} Az = C - CO^2R \\ \quad\quad\;\; | \\ C = C - CO^2R \\ | \\ CO^2R \end{cases}$$

L'acide formé est décomposé par la chaleur.

2° La phénylhydrazine et les dicétones β se condensent en un noyau pyrazolique :

$$C^6H^5AzH\diagup\begin{matrix}AzH^2 & CO-R' \\ + & | \\ CO-CH^2 & \\ | & \\ R & \end{matrix} = 2H^2O + C^6H^5Az\begin{matrix}\diagup Az=C-R' \\ \quad | \\ \diagdown C=CH \\ | \\ R\end{matrix}$$

Mais Claisen [1] fait remarquer que, si l'hydrazine est dissymétrique comme les hydrazines primaires et si la dicétone β est elle-même dissymétrique, la réaction peut avoir lieu en deux sens :

$$C^6H^5AzH\diagup\begin{matrix}AzH^2 & CO-R \\ + & | \\ CO-CH^2 & \\ | & \\ R' & \end{matrix} = 2H^2O + C^6H^5Az\begin{matrix}\diagup Az=C-R \\ \quad | \\ \diagdown C=CH \\ | \\ R'\end{matrix}$$

ou

$$C^6H^5AzH\diagup\begin{matrix}AzH^2 & CO-R' \\ + & | \\ CO-CH^2 & \\ | & \\ R & \end{matrix} = 2H^2O + C^6H^5Az\begin{matrix}\diagup Az=C-R' \\ \quad | \\ \diagdown C=CH \\ | \\ R\end{matrix}$$

Les deux réactions s'effectuent souvent en même temps.

3° Andreocci [2] s'adresse pour la préparation de ces corps à la réduction de dérivés particuliers, les pyrazolones ou oxypyrazols. Le pentasulfure de phosphore à 220° réduit ces oxypyrazols en leur enlevant un oxygène.

Les isoxazols chauffés avec de l'ammoniaque se transforment en pyrazols [3].

Les pyrazols sont en général des corps solides peu solubles dans l'eau. Ils jouissent de propriétés basiques nettes.

Les chlorhydrates donnent avec le chlorure de platine un chloroplatinate.

Le noyau pyrazolique est très stable, il se conduit en quelque sorte comme le noyau aromatique. Par le permanganate de potas-

[1] Claisen ; *Lieb. An. Chem* ; tom. CCLXXVIII, pag. 261.

[2] *Atti. d. R. Accad. dei Lincei*, 1891 ; pag. 269 et *Berichte, Referate* ; tom. XXIV, pag. 648.

[3] Goldschmidt ; *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 2952.

sium il n'est pas attaqué, mais, s'il existe des chaînes latérales celles-ci sont brûlées avec formation d'autant de carboxyles qu'il y avait de chaînes.

Avec le brome, on peut obtenir des substitutions au noyau. Par l'acide sulfurique on peut faire des dérivés sulfonés. Sous l'influence des agents de réduction, les pyrazols fixent une ou deux molécules d'hydrogène. Il se produit ainsi des dihydropyrazols ou pyrazolines et des tétrahydropyrazols ou pyazolidines.

Pyrazol $AzH\begin{cases} Az = CH \\ \quad\;\; | \\ CH = CH \end{cases}$

Buchner[1] a montré que l'éther diazoacétique réagit sur l'éther acétylène-dicarbonique en donnant un dérivé du pyrazol.

L'acide obtenu perd facilement de l'acide carbonique et de l'hydrogène pour donner du pyrazol :

Balbiano[2] a également obtenu ce corps par l'action de l'hydrate d'hydrazine de Curtius sur l'épichlorhydrine.

$$H^2Az\!\!<\!\!\begin{matrix} AzH^2 \; CH^2Cl \\ + \;\; | \\ CH^2 - CH \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix} = H^2Az\!\!<\!\!\begin{matrix} AzH - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix} + HCl \rightarrow HAz\!\!<\!\!\begin{matrix} AzH - CH^2 \\ | \\ CH = CH \end{matrix} + H^2O$$

Le produit de condensation s'oxyde pendant l'opération par la chaleur seule, mais les rendements sont mauvais. Si on ajoute du chlorure de zinc et que l'on chauffe pendant une heure au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, on obtient une masse poisseuse, qui, distillée à la vapeur d'eau, donne un peu de pyrazol mélangé d'ammoniaque. Du chlorure mercurique[3] ajouté à la masse produit un précipité qu'on décompose par H^2S. On filtre et on con-

[1] *Lieb. Ann. Chem.*; tom. 273, pag. 214.

[2] *Berichte ;* tom. XXIII, pag. 1103.

[3] Le chlorure mercurique agit probablement pour transformer en pyrazol la pyrazoline formée.

centre au bain-marie. Le chlorhydrate de pyrazol finit par cristalliser. Le sel traité par la potasse abandonne à l'éther le composé pyrazolique.

Buchner et Fritsch[1] l'ont préparé par la décomposition de l'acide tricarbonique correspondant.

On peut rapprocher de ces différents modes de préparation celui qui a donné à von Rothenburg[2] le dérivé diaminé, par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le nitrile malonique.

$$\begin{array}{ll} \begin{array}{ccc} AzH^2 & & CAz \\ / + & & | \\ H^2Az & CAz - & CH^2 \end{array} & = HAz \begin{array}{l} \diagup Az = C - AzH^2 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown C = CH \\ \quad | \\ \quad AzH^2 \end{array} \end{array}$$

Le pyrazol est, d'après Balbiano (*loc. cit.*), en belles aiguilles incolores, aisément solubles dans l'eau froide, sa solution est neutre. Il est plus soluble dans l'éther et l'alcool que dans l'eau.

Il fond à 69, 5-70°, bout à 186-188° sous $757^{mm},9$.

L'acide chlorhydrique gazeux paraît donner dans une solution éthérée du corps un chlorhydrate fusible à 94-104° $(C^3H^4Az^2,HCl)$.

L'azotate est en aiguilles blanches insolubles dans l'éther, fusibles à 148°. Le sulfate $(C^3H^4Az^2)^2 SO^4H^2$ est très soluble dans l'eau, il fond à 134°. L'oxalate $(C^3H^4Az^2) C^2H^2O^4$ cristallise dans l'alcool additionné d'éther en aiguilles fusibles à 192° en se décomposant. Le chloraurate est un précipité microcristallin jaune. Le chloroplatinate ne fond pas ; chauffé à 205-210°, il se transforme en chloroplatinite $PtCl^2 (C^3H^3Az^2)^2$. Le picrate fond à 159-160°.

Pyrazol chloromercurique $C^3H^3Az^2HgCl$. Il est obtenu par l'action du chlorure de mercure $HgCl^2$ sur une solution aqueuse de la base. Il est insoluble dans l'alcool et l'eau bouillante, se dissout dans HCl.

L'iodure de méthyle n'agit que difficilement sur le pyrazol, mais il donne, avec le pyrazol argentique, un dérivé méthylé.

[1] *Lieb. An. Chem* ; tom. CCLXXIII, pag. 256.

[2] *J. f. p. Chem* ; tom. LII, pag. 45.

Le pyrazol se conduit comme un noyau aromatique[1], il se laisse sulfoner, et l'acide résultant fond à 330-335°. Il donne un dérivé chloré et un dérivé bromé. En solution aqueuse, il absorbe énergiquement le brome et donne des cristaux fusibles à 222°,5 ; recristallisé dans l'eau bouillante, le corps fond à 97°. Le premier est sans doute le bromhydrate, tandis que le second est le bromopyrazol. Le nitrate de bromopyrazol $C^3H^3Az^2 Br AzO^3H$ fond à 184-185°. Le bromopyrazol aussi bien que le pyrazol donnent les dérivés argentiques

$$C^3H^2Az^2Ag \quad \text{et} \quad C^3H^2BrAz^2Ag$$

On obtient un iodopyrazol en traitant le pyrazol argentique par une solution éthérée d'iode. Ce sont des aiguilles incolores fusibles à 108°,5.

Le nitropyrazol $C^3H^3(AzO^2)Az^2$ est en aiguilles aplaties fusibles à 162°.

Rothenburg[2] a préparé un dérivé diaminé par l'action de l'hydrate d hydrazine sur le nitrile malonique en solution alcoolique. Cette base constitue un corps huileux donnant avec Fe^2Cl^6 une matière colorante, bleu violet, peu soluble. Elle peut être diazotée. Son picrate est en tablettes rouges, brunissant à 230-240° et se décomposant au delà de 250°.

Le pyrazol n'a pas pu être hydrogéné, d'après Buchner et Fristch (*loc. cit.*). L'hydrogénation complète du pyrazol fournit au contraire à Rothenburg[3] la pyrazolidine

$$HAz\begin{cases} AzH-CH^2 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH^2-CH^2 \end{cases}$$

Il fournit un dérivé monobenzoylé bouillant à 281°, un dérivé bouillant à 155-156° un uréthane $C^3H^2Az^2CO^2C^2H^5$ qui bout à 213° sous 751mm. Le dérivé uréïque $C^3H^2Az^2CO - AzH^2$ fond à 136°,5.

[1] Knorr; *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 714.
[2] *J. f. p. Chem.*, tom. LII, pag. 45.
[3] *Ibid.*, tom. LII, pag. 45.

Monométhylpyrazols. — Il semble qu'il puisse exister quatre méthylpyrazols.

$$CH^3-Az\langle{}^{Az\,=\,CH}_{CH\,=\,CH}\qquad HAz\langle{}^{Az=C-CH^3}_{CH=CH}\qquad HAz\langle{}^{Az\,=\,CH}_{CH=C\,-\,CH^3}$$

$$HAz\langle{}^{Az\,=\,CH}_{C(CH^3)\,=\,CH}$$

1-Méthylpyrazol.— Il a été aussi appelé Az ou N-méthylpyrazol. En faisant agir l'iodure de méthyle sur le pyrazol argentique, Buchner et Fritsch [1] ont obtenu une huile à odeur pyridique incristallisable comme son chlorhydrate. Le chloroplatinate $(C^4H^6Az^2HCl)^2PtCl^4$ est en prismes orangé fusibles à 196-198°.

On ne connaît qu'un seul corps correspondant aux pyrazols méthylés aux carbones.

Le 5-méthylpyrazol $HAz<{}^{Az\,=\,CH}_{C(CH^3)\,=\,CH}$ Il a été préparé par Rothenburg en faisant réagir l'acétate d'hydrazine sur une solution aqueuse d'aldéhyde acétylacétique sodée, qui est en réalité une β cetoaldéhyde. Le même auteur [2] a préparé aussi ce corps en décomposant à 236-238° l'acide 5-méthylpyrazol-3-carbonique.

Le 5-méthylpyrazol bout à 204°. Le dérivé argentique est un précipité blanc peu al érable à la lumière. Le chlorhydrate et le sulfate de cette base sont facilement solubles.

Le chloroplatinate cristallise avec 2 H^2O et constitue des aiguilles jaune orange [3]. Le chloromercurate est en aiguilles fusibles à 170-171°. Le picrate forme des aiguilles jaunes fondant à 144-145°.

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXIII, pag. 256.
[2] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1097.
[3] Rothenburg; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 955.

Le permanganate de potassium le transforme en acide pyrazol—5 — carbonique.

Phénylpyrazols. — 1. Phénylpyrazol

$$C^6H^5 - Az \begin{cases} Az = CH \\ \quad\quad\; | \\ CH = CH \end{cases}$$

En chauffant au réfrigérant à reflux 10 gram. d'épichlorhydrine, bouillant à 116-117°, avec 24 gram. de phénylhydrazine et 30 gram. de benzine, le liquide, d'aprés Balbiano [1], se trouble. Il se forme du chlorhydrate de phénylhydrazine. Si on distille la benzine et si l'on chauffe à 160°, il se produit une vive réaction. En entraînant les produits résultants par la vapeur d'eau, on recueille une huile jaune d'or, insoluble dans l'eau, qui possède toutes les propriétés d'une base tertiaire.

$$C^6H^5AzH \begin{matrix} AzH^2 & CH^2Cl \\ + & | \\ CH^2 — & CH \\ \setminus O / & \end{matrix} = C^6H^5 - Az < \begin{matrix} AzH - CH^2 \\ | \\ CH = CH \end{matrix} + HCl + H^2O$$

pyrazoline.

La pyrazoline ainsi obtenue s'oxyde pendant l'opération. Sa formation est, en outre, accompagnée d'aniline et de chlorure ammonique.

Knorr et Laubmann [2] ont obtenu le même corps par distillation de l'acide 1-phénylpyrazol-3,4,5-tricarbonique.

Knorr [3] a, en outre, indiqué que l'une des caractéristiques des pyrazolines phénylées en 1, est de se transformer en pyrazol sous l'influence des oxydants.

Ce pyrazol bout à à 246-247° sous 757^{mm}.

Le sodium le réduit en 1-phénylpyrazoline.

[1] *Gaz. chim. ital.*, tom. XVII, pag. 176.
[2] *Berichte*, tom. XXII, pag. 172.
[3] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 100.

Cependant une solution alcoolique bouillante de 1-phénylpyrazol traitée par le sodium se transforme en triméthylène-phényldiamine (Balbiano[1]).

$$CH^2 \begin{cases} CH^3 - AzH^2 \\ CH^2 - AzH - C^6 H^5 \end{cases}$$

1.-*Phénylbromopyrazol.* — Balbiano l'a obtenu en faisant agir le brome sur le 1-phénylpyrazol en solution acétique et évitant toute élévation de température. Le rendement est théorique. Ce corps est en aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme surtout à chaud.

L'acide 1-phényl — 4-bromo — 5-pyrazol — 3,5-dicarbonique [2] se décompose aussi sous l'influence de la chaleur, en laissant comme acide le même pyrazol bromé. Il fond à 80°,5-81°, bout à 296-297° avec décomposition partielle.

Le 1-Phényldibromopyrazol.— Il se forme par l'action du brome sur le dérivé monobromé précédent. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles cristallines peu solubles dans l'alcool froid. Il fond à 83°,5-84°. Les fonctions basiques sont plus faibles que celles du dérivé monobromé.

Le *1-Phényltribromopyrazol.* —Est en aiguilles blanches feutrées, fusibles à 106°,5-107° à peine solubles dans les acides concentrés.

L'acétyl-1-phénylpyrazol [3] est fusible à 121°,5-122°,5. Il n'est pas altéré par la lessive de potasse à 25%. Il provient de l'action du chlorure d'acétyle sur le pyrazol. Chauffé en tube scellé à 140-150° avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, il peut produire une oxime fusible à 129-131°, dont la constitution n'est pas bien établie.

Le *1-phénylbenzolpyrazol.* — Il cristallise dans l'alcool aqueux

[1] *Gaz. chim. ital.*, tom. XIX, pag. 688.

[2] *Berichte*, tom. XXIII, pag. 1448.

[3] Balbiano; *Gaz. chim. ital.*, tom, XIX. pag. 134 et *Bul. Soc. Chim.* Paris, tom. X, pag. 72.

en aiguilles blanches fusibles à 122-123°. Son oxime fond à 152-154°, l'hydrazone à 138-140°.

Pechmann et Vanino[1] ont décrit le 1-phényl-4-benzèneazopyrazol $C^6H^5Az\langle\begin{matrix}Az = CH \\ CH = C - Az = Az\,C^6H^5\end{matrix}$ obtenu en chauffant la trihydrazone avec de l'anhydride acétique :

$$\begin{matrix}CH & — & C & — & CH \\ \| & & \| & & \| \\ Az^2HC^6H^5 & & Az^2HC^6H^5 & & Az^2HC^6H^5\end{matrix} =$$

$$C^6H^5Az\langle\begin{matrix}Az = CH \\ CH = C - Az = Az - C^6H^5\end{matrix} + H^2Az - AzHC^6H^5$$

Ce corps est analogue à celui qui a été obtenu par l'action de la phénylhydrazine sur la dinitrosoacétone.

Deux pyrazols phénylés au carbone ont été décrits : l'un préparé par Buchner[2], par Knorr, et par Buchner et Dessauer[3], fond à 228°.

Ces derniers décomposent l'éther 5-phénylpyrazol-dicarbonique, ce qui semble fixer sa constitution.

L'éther diazoacétique d'autre part, en agissant sur l'acide phénylpropiolique, se condenserait en deux acides différents suivant les réactions :

$$Az\langle\!\!\langle\begin{matrix}Az - CH.\,CO^2C^2H^5 \\ + \\ C \equiv C - CO^2C^2H^5 \\ | \\ C^6H^5\end{matrix} = AzH\langle\begin{matrix}Az = C - CO^2C^2H^5 \\ C = C - CO^2C^2H^5 \\ | \\ C^6H^5\end{matrix} \quad \text{ou}$$

$$Az\langle\begin{matrix}AzH - C - CO^2C^2H^5 \\ \| \\ C - C - CO^2C^2H^5 \\ | \\ C^6H^5\end{matrix}$$

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 219.
[2] *Ibid.*, tom. XXVI, pag. 256, et tom. XXVII, pag. 3247.
[3] *Ibid.*, tom. XXVI, pag. 258.

Deux pyrazols proviennent de la décomposition de ces acides, dont l'un fond à 228°.

D'autre part, un acide phénylpyrazol-carbonique prend naissance dans l'action du permanganate de potassium sur le 3-isopropyl-4-phénylpyrazol[1], qui semble ne pouvoir être que le 4-phényl-pyrazol-3-carbonique, et qui se décomposera en 4-phényl-pyrazol. Le corps obtenu fond aussi à 228°.

Il y a donc doute sur la constitution du phénylpyrazol, fusible à 228°.

La condensation de l'éther de l'acide diazoacétique produit un second éther phénylpyrazoldicarbonique, dont l'acide peut se décomposer en CO^2 et phénylpyrazol fusible à 78° d'après Buchner. Ce corps paraît être le 3-phénylpyrazol.

Diméthylpyrazols.— On ne paraît connaître jusqu'ici qu'un seul des diméthyl-pyrazols possibles, le 3,5-diméthyl-pyrazol (Buchner et Marchetti, Rothenburg[2]). On chauffe en solution alcoolique l'hydrate d'hydrazine avec l'acétylacétone.

Le pyrazol est en tables fusibles à 105-108°, distillant à 210° sans se décomposer. Le chloroplatinate $(C^5H^8Az^2HCl)^2PtCl^4.2H^2O$ se décompose vers 180°. Le picrate est en aiguilles jaunes fusibles à 166-167°.

Oxydé par une quantité convenable de permanganate de potassium, il donne l'acide 5-méthyl-pyrazolcarbonique. Avec une quantité double, il fournit l'acide bibasique correspondant.

Diphénylpyrazols. — Trois des diphénylpyrazols possibles sont connus :

1-3-diphénylpyrazol $C^6H^5Az < \begin{matrix} Az = C - C^6H^5 \\ | \\ CH = CH \end{matrix}$ Knorr et Duden[3]

[1] Ce corps se forme par condensation de l'hydrazine avec

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CO - \overset{\displaystyle C^6H^5 \\ |}{C} = CHOH$$

[2] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1097. et *J. f. p. Ch.*, tom. 52, pag. 45.

[3] *Ibid.*; tom. XXVI, pag. 113.

l'ont préparé en réduisant par $Ph^2 S^5$ au bain d'huile à 220° la 1-3-diphénylpyrazolone.

On peut encore l'obtenir par décomposition de l'acide diphénylpyrazol-dicarbonique ou par condensation de l'aldéhyde benzoylacétique et de la phénylhydrazine.

Ce corps fond à 84° et bout à 341-342° sous 270mm.

Fischer et Claisen ont indiqué q l'ils avaient obtenu un diphénylpyrazol fondant à 55° par la dernière réaction. Knorr et Duden [1] n'ont pu arriver qu'au corps fusible à 84°.

1-5-diphénlpyrazol $C^6H^5Az<\begin{matrix} Az = CH \\ | \\ C = CH \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$ Il a été obtenu de différentes façons :

1° Par l'acide cinnamique :

$$C^6H^5-AzH\diagup\begin{matrix} AzH^2 & & CO^2H \\ & + & | \\ CH & = & CH \\ | & & \\ C^6H^5 & & \end{matrix} = C^6H^5-Az<\begin{matrix} AzH-CO \\ \quad | \\ CH - CH^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} + H^2O$$

avec l'éther il se dégage de l'alcool. La phénylpyrazolidone s'oxyde sans doute durant la réaction. La pyrazolone résultante est ensuite réduite par $P^2 S^5$.

2° Au moyen de l'acide benzoylpiruvique et décomposition de l'acide formé.

3° Au moyen de l'acide benzoylacétique et réduction de la pyrazolone.

4° Décomposition par la chaleur de l'acide diphénylpyrazol-dicarbonique correspondant.

5° Au moyen de l'acide pyrazolcarbonique dérivé de l'acide phénylacétylacétique.

Ce pyrazol fond à 53° et bout à 337° sous 736mm.

[1] Knorr et Duden; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 109.

3.-5 diphénylpyrazol $AzH<\begin{array}{l}Az = C - C^6H^5 \\ \quad\quad | \\ C = CH \\ | \\ C^6H^5\end{array}$

Knorr et Duden l'ont préparé au moyen du dibenzoylméthane et de l'hydrate d'hydrazine en chauffant en solution alcoolique les deux corps en proportions équimoléculaires.

$$H^2Az\diagup\begin{array}{l}AzH^2CO - C^6H^5 \\ + \quad | \\ CO - CH^2 \\ | \\ C^6H^5\end{array} = HAz<\begin{array}{l}Az = C - C^6H^5 \\ \quad\quad | \\ C = CH \\ | \\ C^6H^5\end{array} + 2H^2O$$

Cette combinaison fond à 200° et bout à 347° sous 151^{mm}.

3-méthyl-5-phénylpyrasol[1] $HAz<\begin{array}{l}Az = C - CH^3 \\ \quad\quad | \\ C = CH \\ | \\ C^6H^5\end{array}$

On chauffe le phényléthylisoxazol pendant 14 heures à 240° en tube scellé avec un excès d'ammoniaque. Après refroidissement, on distille l'alcool, et on traite le résidu oléagineux par l'éther. On a ainsi une huile foncée, bouillant à 320°, qui se concrète en un feutrage de petites aiguilles fusibles à 126-127°. La base, douée d'une odeur spéciale, ne se laisse que difficilement entraîner par la vapeur d'eau.

L'analyse et le point de fusion du chlorhydrate (205°) assignent à ce corps la constitution du 3-méthyl-5-phénylpyrazol.

1-Phényl-3-méthylpyrazol $C^6H^5 - Az<\begin{array}{l}Az = C - CH^3 \\ \quad\quad | \\ CH = CH\end{array}$

[1] *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 2952 (Goldschmidt n'a pas donné d'autre indication dans le mémoire).

Ach[1] chauffe à 200° l'acide phénylméthylpyrazol-carbonique obtenu pas transposition moléculaire sous l'influence de l'acide chlorhydrique de la phénylméthylhydroxypyridazone.

Ce pyrazol fond à 34-36°, distille à 254-255° sous la pression de 753^{mm}. Il paraît identique à celui de Knorr[2], formé par réduction au moyen de la poudre de zinc de la 1-phényl-3-méthylpyrazolone.

Claisen et Roosen[3] ont obtenu le même corps en partant de la phénylhydrazine et de l'oxyméthylènacétone (butènonal) :

$$CH^3—CO—CH=CHOH$$

Ce dernier n'étant pas stable, les auteurs ont préparé sa combinaison sodique par l'action du sodium sur une solution éthérée d'acétone et d'éther formique.

Le pyrazol se concrète en masse cristallisée fusible à 37° distillant à 254-257° sous 725^{mm}.

L'acide pyrazol-carbonique provenant de la condensation de la phénylhydrazine et de l'acide acétonoxalique :

$$CH^3 — CO — CH^2 — CO — CO^2H$$

se décompose en pyrazol (Claisen et Roosen, *loc. cit.*)

D'après Claisen, ce pyrazol forme un chlorhydrate en aiguilles jaunâtres, fusibles à 144°, par oxydation avec MnO^4K un acide monocarbonique fusible à 140° dont l'éther fond à 77°.

1-Phényl-4-méthylpyrazol. — Les caractères du 1-phényl-4-méthylpyrazol sont donnés par Claisen (*loc. citato.*)[4]

Huile jaunâtre aromatique encore liquide à 15°, distillant à 264-266°. Son chloroplatinate est fusible à 196-200°. L'iodométhylate est en aiguilles fusibles à 166°.

L'acide monocarbonique formé par oxydation du groupe méthyle

[1] Claisen ; *Lieb. Ann. Chem.;* tom. CCLXXVIII, pag. 261.
[2] *Lieb. Ann. Chem.*, tom. CCLIII, pag. 44.
[3] *Lieb. Ann. Chem.*, tom. 278. pag. 274.
[4] *Lieb. Ann. Chem.* tom. CCLXXVIII, pag. 274.

par MnO^4K est en longues aiguilles soyeuses fusibles à 219-220°, plus stable que les isomères.

Di-1-phényl-di-5-méthyl-3-dipyrazol. — Claisen et Roosen[1] obtiennent ce corps et des analogues par l'action de la phénylhydrazine sur les oxalyldicétones.

L'oxalyldicétone de Brœmme et Claisen :

$$\begin{array}{c} CH^3-CO-\underset{|}{CH^2}\quad \underset{|}{CH^2}-CO-CH^3 \\ OC---CO \end{array}$$

chauffée durant demi-heure en solution acétique avec deux molécules de phénylhydrazine, donne un corps solide, insoluble dans les alcalis, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, le chloroforme, cristallisable en aiguilles incolores, fusibles à 142° :

$$\begin{array}{ccccccc} & CH & - & C & - & CH & - & CH \\ & \| & & \| & & \| & & \| \\ CH^3- & C & & Az & & Az & & C-CH^3 \\ & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & & \diagup \\ & & Az & & & & Az & \\ & & | & & & & | & \\ & & C^6H^5 & & & & C^6H^5 & \end{array}$$

L'oxalyldiacétophénone $\begin{array}{l} CO-CH^2-COC^6H^5 \\ | \\ CO-CH^2-COC^6H^5 \end{array}$ a donné aux mêmes auteurs le di-1-phényl-di-5-phényl-3-3-dipyrazol, qui cristallise dans le benzène bouillant en aiguilles incolores fusibles à 235°

1-3-5-Triméthylpyrazol $CH^3\ Az\begin{array}{l} \diagup Az = C - CH^3 \\ \qquad\qquad | \\ \diagdown C = CH \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array}$ provient de la distillation de l'iodométhylate du 3-5-diméthylpyrazol (Knorr[2]).

[1] Claisen ; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXVIII, pag. 261.

[2] *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 714.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \mid \\ I - Az \begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad\ \mid \\ Az = CH \end{cases} \\ \mid \qquad \mid \\ H \qquad CH^3 \end{array} = HI + CH^3\,Az \begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad\ \mid \\ C = CH \\ \mid \\ CH^3 \end{cases}$$

Il forme un dérivé nitré $CH^3\,Az \begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad\ \mid \\ C = C - AzO^2 \\ \mid \\ CH^3 \end{cases}$ qui fond à 56-57°. La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique transforme ce nitropyrazol en 4-amido-3-4-5 triméthylpyrazol fusible à 102-104°. Le chlorhydrate du produit aminé $C^6H^{11}Az^3,2HCl$ diazoté se combine aux naphtols avec production de matières colorantes. Les sels de diazoïque ne se décomposent que vers 120°.

Avec le cyanure cuivreux on n'obtient pas de produit défini, tandis qu'avec le chlorure stanneux il se forme de l'ammoniaque de l'amido-triméthylpyrazol et du triméthylpyrazol d'après les équations :

$$C^6H^9Az^2 - Az = AzCl + H^2 = C^6H^{10}Az^2 + Az^2 + HCl$$
$$C^6H^9Az^2 - Az = AzCl + 3H^2 = C^6H^9Az^2 - AzH^2 + HCl.AzH^3$$

3-4.5-triméthylpyrazol- $HAz \begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad\ \mid \\ Az = C - CH^3 \\ \mid \\ CH^3 \end{cases}$ Rothenburg a fait réagir la méthylacétyl-acétone sur l'hydrate d'hydrazine. Le corps est formé de tablettes cristallines fusibles à 138-139°, bouillant à 231-236°.

Le picrate cristallise en aiguilles fondant à 240-241°.

Le chloroplatinate cristallise avec $2H^2O$ et se décompose à 200°.

1-3-5-triphénylpyrazol [1] $C^6H^5Az<\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C = CH \\ | \\ Az = C - C^6H^5 \end{matrix}$ Il provient de la condensation de la phénylhydrazine et du dibenzoylméthane. Le triphénylpyrazol se précipite sous forme d'une masse jaune. Dissous dans l'éther, il cristallise par évaporation en petites aiguilles, fusibles à 137-138°.

Il est insoluble dans l'eau, les acides étendus, peu soluble dans l'alcool froid, l'éther, très soluble dans ces mêmes dissolvants chauds, dans C^6H^6, $CHCl^3$, l'acide acétique cristallisable. Il est très faiblement basique, se dissout néanmoins dans l'acide sulfurique, et l'acide azotique concentrés. L'acide chlorhydrique à 20 o/o ne l'altère pas même à 300°.

Quand on chauffe ce triphénylpyrazol avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool, il se forme un iodométhylate.

Par le sodium on a une triphénylpyrazoline. On n'a pas pu arriver au dérivé tétrahydrogéné.

Méthyldiphénylpyrazols [2].

Deux corps isoméres ont été obtenus par Blank et Knorr répondant à la constitution de ces combinaisons.

L'un provient de la décomposition d'un acide diphénylméthylpyrazol-carbonique qui se forme par condensation de l'acide benzoylacétylacétique et de la phénylhydrazine. C'est une huile épaisse distillant à 335° sous 750^{mm} de pression qui se prend en masse à la longue et fond alors à 63°. Il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les dissolvants ordinaires.

Le chlorhydrate de la base donne avec le chlorure de platine un sel double $(C^{17}H^{14}Az^2)^2\ Pt\ Cl^6,\ H^2O$ fusible à 160-200°.

[1] Knorr et Laubman, *Berichte*; tom. XXI, pag. 120.
[2] Knor et Blank, *Berichte*; tom. XVIII, pag. 311.

Le brome agit sur ce pyrazol. En solution chloroformique, il se forme du diphényl-méthyl-4-bromopyrazol. L'amalgame de sodium le transforme en diphénylméthylpyrazoline.

Jodick et Knorr[1] ont préparé un dérivé nitré en partant de l'acide nitrobenzylbenzoïque, et ce corps lui-même réduit donne un dérivé aminé. Ce pyrazol paraît être le 1-3-diphényl-5-méthylpyrazol.

En condensant l'acide benzylidène-acétylacétique ou mieux son éther avec l'hydrazine phénylée, il se forme un nouvel acide pyrazol-carbonique[2] différent du précédent et qui se décompose aussi par la chaleur en donnant un nouveau pyrazol méthyldiphénylé. C'est une huile épaisse distillant à 365° sous 731^{mm} sans décomposition, qui se concrète en une masse cristallisée fusible à 47°.

Il ne se dissout ni dans l'eau, ni dans les alcalis forts. Ses sels sont décomposables par l'eau. Il est réduit par le sodium métallique en présence d'alcool. Il se distingue du précédent par la fluorescence bleue de ses solutions. L'acide nitreux le colore en bleu tandis que son isomère est coloré en rouge dans les mêmes conditions.

1 phényl-3-5-diméthylpyrazol $C^6H^5—Az\begin{cases} Az=C—CH^3 \\ \quad\;\; | \\ C=CH \\ | \\ CH^3 \end{cases}$

Combes[3] fait réagir la phénylhydrazine sur l'acétyl-acétone; ce corps a encore été obtenu par Friedel et Combes[4] dans l'action de l'anhydride acétique sur la phénylhydrazone de l'acétone ordinaire.

Ce pyrazol fond à 270°. Oxydé par le permanganate de potassium, il est transformé en acide 1-phényl — 3-5-diméthyl — pyrazol-dicarbonique[5].

[1] *Berichte*, tom. XVIII, pag. 2256.
[2] Knorr et Blank, *Berichte*.
[3] *Bull. Soc. Chim.*, tom. XLVIII, pag. 471 et tom. L, pag. 145.
[4] *Bull. de la Soc. Chim. de Paris.*
[5] Balbiano; *Berichte*, tom. XXIII, pag. 1448.

Marchetti indique que l'hydrogénation donne un dérivé tétrahydrogéné au benzène.

1-phényl-3-α-pyridyl-5-méthyl-5-pyrazol [1]. Liquide visqueux et huileux provenant de la condensation de la phénylhydrazine avec l'α acétacétylpyridine.

Ce corps se combine à l'iodure de méthyle pour donner un iodométhylate $C^{15}H^{13}Az^3, C^2H^5I$ en cristaux jaune citron fondant à 181-183°.

Le chloréthylate se combine au chlorure de platine.

1-phényl — 3 — p — qui nohyl — 5 — méthylpyrazol [2].

Il fond à 120° et semble se volatiliser à une température plus élevée.

1. 3. 4 5. Tétraméthylpyrazol [3] $CH^3—Az\begin{cases}Az = C — CH^3 \\ C = C — CH^3 \\ \;|\; \\ CH^3\end{cases}$

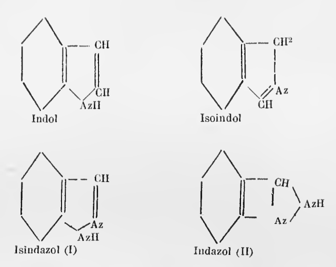
Le triméthylpyrazol 1-3-5, chauffé à 260° en tube scellé avec de l'iodure de méthyle, se transforme en 1-3-4-5-tétraméthylpyrazol fusible à 190°.

INDAZOLS ET ISINDAZOLS

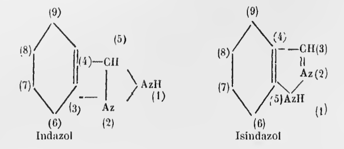
On désigne ainsi des corps dans lesquels le noyau pyrazolique a deux atomes de carbone communs avec le noyau benzénique. Il existe donc entre eux et les pyrazols la même relation qu'entre les pyrrols et les indols et les iso-indols.

Malheureusement, il s'est établi une confusion dans la dénomination de ces produits. Les corps dits indazols correspondent aux iso-indols et inversement.

[1] Micko, *M. f. ch.* tom. XVII, 442.
[2] Weidel, *M. f. ch.*, tom. XVII, pag. 441.
[3] Knorr, *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 714.



Les corps de la formule (II), les premiers découverts, ont été appelés indazols par Fischer et Tafel [1], et on a alors faussement attribué le nom d'iso-indazol aux corps de la formule I. Mais la nomenclature proposée elle-même en est défectueuse. Si l'on accepte toutefois celle qui est admise aujourd'hui pour les pyrazols, on peut très facilement l'appliquer aux indazols et isindazols. Il suffira de numéroter le noyau pyrazolique en notant 1 l'atome d'azote iminé AzH ou AzR, 2 l'atome d'azote suivant et ainsi de suite pour le noyau pyrazolique. Pour le noyau aromatique, on peut continuer en notant 6 l'atome de carbone le plus voisin de ceux d'azote.



[1] *Berichte.*, tom.. XLV, pag. 458.

Fischer et Tafel ont préparé le premier de ces corps en chauffant, avec de l'acide chlorhydrique au bain-marie, l'acide hydrazine-cinnamique :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C-CH=CH-CO^2H\\ \|\\ C-AzH-AzH^2\end{matrix}\right. = CH^3-CO^2H + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C-CH\\ \| \quad |\\ C-Az\end{matrix}\right\rangle AzH$$

Les hydrazino-acétones dans lesquelles la fonction cétonique est liée en position ortho par rapport au groupe hydrazinique se condensent facilement avec perte de H^2O (Auwers et Meyenburg [1]) :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C-CO-CH^3\\ \|\\ C-AzH-AzH^2\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C-C\\ \| \quad |\\ C-Az\end{matrix}\right\rangle\begin{matrix}-CH^3\\ AzH\end{matrix} + H^2O$$

La paranitrotoluidine [2] diazotée à froid donne naissance au nitro-indazol si on élève la température :

$$O^2Az-C^6H^3\left\langle\begin{matrix}Az=Az-Cl\\ CH^3\end{matrix}\right. = HCl + O^2Az-C^6H^3\left\langle\begin{matrix}Az\\ CH^2\end{matrix}\right\rangle Az$$

Ce dernier corps passe à la forme $O^2Az.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}Az\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle AzH.$

On peut ensuite faire disparaître le groupement AzO^2 en le réduisant et le diazotant au moyen du nitrite d'éthyle.

La nitrobenzaniline réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique se transforme aussi en indazol [3].

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C-CH^2-AzH-C^6H^5\\ \|\\ C-AzO^2\end{matrix}\right. + H^2C^6H^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C-CH\\ \| \quad |\\ C-Az\end{matrix}\right\rangle Az-C^6H^6 + 2H^2O$$

Enfin Eliasberg et Friedlander [4] ont formé un noyau indazolique en condensant l'ortho-hydrazine-benzaldéhyde.

[1] *Lieb. An. Chem.* tom. CCXXVII, pag. 303.
[2] Witt, Nœlting et Grandmougin. *Bull. Soc. Chim. Paris* tom. V, pag. 210
[3] Paal et Kreck, *Berichte*, tom. XXIII, pag. 2634 et tom. XXIX, pag. 959.
[4] *Berichte* ; tom. XXV, pag. 1752.

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C-COH\\ \|\\ C-AzH\end{array}\right\rangle AzH^2 = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C-CH\\ \|\quad\ |\\ C-Az\end{array}\right\rangle AzH + H^2O$$

Les indazols montrent des propriétés basiques faibles.

Ils sont généralement solides et résistent assez énergiquement aux agents d'oxydation. Cependant la chaîne pyrazolique peut être ouverte par production d'un azoïque à fonction acide:

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C-CH\\ \|\quad\ |\\ C-Az\end{array}\right\rangle Az - C^6H^5 + O^2 = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C-CO^2H\\ \|\\ C-Az = Az - C^6H^5\end{array}\right.$$

Les iodures alcooliques les transforment en dérivés alcolylés à l'azote imidé.

Indazol. — Il fond à 146°5, se sublime déjà à 100°, il distille à 269-270°.

5. Méthyl-indazol. Il a été désigné sous le nom de p-méthyl-indazol. Il fond à 113°, distille à 280-281.

1. Ethyl-indazol. — C'est une huile incristallisable. Le 1-5 diméthyl et le 1-éthyl-5-méthyl-indazol constituent, le premier un corps cristallisé en lamelles fusibles à 79°-80°, le second une huile brune.

1-phénylindazol. Il a été désigné sous le nom β phényl-indazol [1].

Il provient de la réduction de l'o. nitrobenzylaniline. Il fond à 84°, bout à 344-345°.

On pourrait citer aussi l'o.-tolyl [2] et le p.-tolyl-indazol [3], fusibles respectivement à 80-81° et 105°.

[1] Paal. *Berichte*, tom. XXIV, pag. 3058.
[2] Busch. *J. f. p. Ch.*, tom. LXI, pag. 257.
[3] Paal et Fritzweiler. *Berichte*, tom. XXV, pag. 3167.

ISINDAZOLS.

Quelques réactions générales ont été indiquées pour la préparation de ces corps.

Auwers et Meyenburg [1] traitent par l'anhydride acétique l'oxime orthoaminée de l'acétylbenzine :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} \\ \| \quad\;\; \| \\ C \quad AzOH \\ \;\diagdown \\ \quad AzH^2 \end{array}\right. + (CH^3CO)^2O = CH^3CO^2H + H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} \\ \| \quad\; \| \\ C \quad Az \\ \;\diagdown\;\diagup \\ \quad Az \\ \quad\; | \\ \quad CO - CH^3 \end{array}\right.$$

Les acides éthyléniques de la série aromatique à fonction hydrazine substituée en 1 soumis à l'action de l'acide chlorhydrique ferment leur chaîne en un noyau pyrazolique (Fischer et Tafel).

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C - CH = CH - CO^2H \\ \| \\ C \qquad AzH^2 \\ \;\diagdown Az \diagup \\ \quad\;\; | \\ \quad CH^3 \end{array}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C - CH \\ \| \quad\;\; \| \\ C \quad\; Az \\ \;\diagdown\;\diagup \\ \quad Az \\ \quad\; | \\ \quad CH^3 \end{array}\right. + CH^3 - CO^2H$$

Les dérivés nitrosés des amines aromatiques à fonction cétonique en ortho sont réduits par l'hydrogène naissant, et la chaîne est aussi fermée [2] :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C - CO - CH^3 \\ \| \\ C \qquad AzO \\ \;\diagdown Az \diagup \\ \quad\;\; | \\ \quad C^6H^5 \end{array}\right. + 2H^2 = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C - C - CH^3 \\ \| \quad\; \| \\ C \quad Az \\ \;\diagdown\;\diagup \\ \quad Az \\ \quad\; | \\ \quad C^6H^5 \end{array}\right. + 2H^2O$$

[1] *Berichte*, tom. XXIV, pag. 2270.
[2] *Lieb. Ann. Chem.*, tom., CCXXVII, pag. 303.

3-Méthyl-isindazol. — On connaît son dérivé acétylé en 1 qui est une base faible, soluble dans l'eau surtout à chaud. Il fond à 103°.

3 phénylisindazol. — Le dérivé 1-acétylé fond à 169-175.

1 3 diméthylisindazol. — Il est en lamelles fusibles à 36°5.

1 éthyl-3-méthylisindazol. — Il fond à 29°.

1 phénylisindazol. — Causse croit avoir obtenu ce corps par condensation de l'hydrazone de l'aldéhyde o.-salicylique.

Fischer a contesté l'existence de cette combinaison.

PYRAZOLINES

On désigne sous ce nom les dihydrures de pyrazols.

On peut les préparer de différentes manières :

1° Condensation des aldéhydes éthyléniques β avec des hydrazones :

$$H^2Az{<}\begin{matrix} AzH^2 \\ + \\ CH^2 \end{matrix}\begin{matrix} COH \\ | \\ =CH \end{matrix} = HAz{<}\begin{matrix} Az = CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix}$$

2° On peut hydrogéner les pyrazols en solutions alcooliques par le sodium.

3° Enfin, Knorr et Duden ont obtenu la 1-phényl-3-méthylpyrozoline en réduisant par H naissant la phénylpyrazolidone correspondante :

$$C^6H^5 - Az{<}\begin{matrix} AzH - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}H} \\ \quad\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix} + H^2 = H^2O + C^6H^5.\,Az{<}\begin{matrix} AzH - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}H} \\ \quad\ | \\ CH = CH \end{matrix}$$

Ces substances sont généralement liquides ou de point de fusion assez bas.

Les agents de réduction peuvent ajouter H^2 à leur molécule et les transformer en pyrazolidines.

Les agents d'oxydation, comme le brome, au contraire, leur enlèvent H^2; il se produit ainsi des pyrazols.

Certains de ces agents ($Cr^2O^7K^2$, Fe^2Cl^6, $Az\,O^2H$), oxydant plus énergiquement, produisent des colorations allant du rouge fuchsine au bleu. Cette réaction a lieu avec toutes les bases pyrazoliques non oxygénées, dérivant de la phénylhydrazine, c'est-à-dire phénylées dans la position 1. Les dérivés pyrazoliques ne contenant pas de groupe phénylé à l'azote ne se colorent jamais ainsi [1].

Par l'acide azoteux il y a substitution de $(Az\,OH)''$ aux deux atomes d'hydrogène du carbone en CH^2.

Les aldéhydes peuvent elles-mêmes se condenser avec élimination d'eau, grâce à la présence de CH^2 dans certaines pyrazolines.

Les chlorures de diazoïque se conduisent d'après la réaction :

$$C^6H^5Az\begin{cases} Az = CH \\ \quad\;\; | \\ CH^2 - CH^2 \end{cases} + Cl.Az = Az.C^6H^5 = HCl + C^6H^5Az\begin{cases} Az = CH \\ \quad\;\; | \\ CH^2 - CH - Az = AzC^6H^5 \end{cases}$$

qui se transforme en $C^6H.^5Az\begin{cases} Az = CH \\ \quad\;\; | \\ CH^2 - C = Az - AzH\ C^6H^5. \end{cases}$

Pyrazoline $HAz\begin{cases} Az = CH \\ \quad\;\; | \\ CH^2 - CH^2 \end{cases}$

Ce corps a été préparé par Wirsing [2] en condensant l'hydrate d'hydrazine et l'acroléine :

$$H^2Az\begin{matrix} AzH^2 & COH \\ + & | \\ CH^2 = & CH \end{matrix} = H^2O + HAz\begin{cases} Az = CH \\ \quad\;\; | \\ CH^2 - CH^2 \end{cases}$$

L'opération a été effectuée en solution éthérée en refroidissant à cause du dégagement de chaleur. On sature par HCl gazeux et

[1] Knorr, *Berichte*, tom. XXVI, pag. 100.

[2] *J. f. p. Ch.* tom. L, pag. 531.

on isole le chlorhydrate de la base. Celle-ci est séparée par la potasse concentrée et extraite à l'éther.

Liquide incolore à faible odeur ammoniacale, bouillant à 134° sous 760^{mm} sans décomposition. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, peu dans l'éther. Elle se colore en jaune à l'air, ne réduit pas la liqueur de Fehling. Elle se combine aux acides minéraux et forme des sels dissociables par l'eau.

Le chlorhydrate est en prismes incolores fusibles à 130°. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'eau, colore la cellulose en jaune. Le chloroplatinate est un précipité jaune se colorant sans fondre. Le picrate fond à 130°.

La potasse et la soude n'agissent pas sur la pyrazoline à froid, mais à chaud et au réfrigérant ascendant il se dégage AzH^3.

A l'air, la pyrazoline se décompose avec dégagement d'azote.

MnO^4K, Fe^2Cl^6, $AuCl^3$,$PtCl^4$, Ag^2O humide oxydent la pyrazoline avec dégagement d'azote.

Le brome l'oxyde avec formation de pyrazol. En solution chloroformique on obtient des aiguilles incolores fusibles à 70°, bouillant à 185°.

La benzaldéhyde donne un dérivé benzylidénique.

Le chlorhydrate de pyrazoline dissous dans l'acide acétique et traité par le chlorure de diazobenzène se transforme en azobenzène-pyrazoline qui cristallise dans l'alcool en prismes rouges fusibles à 80°.

5-Méthyl-pyrazoline $HAz\langle\begin{matrix} Az = CH \\ | \\ CH-CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ Action de l'hydrate d'hydrazine sur une solution alcoolique d'aldéhyde crotonique[1]. Il se produit une réaction énergique.

Huile à odeur spéciale de champignon. Elle bout à 160° en se décomposant partiellement. Elle réagit sur le diazobenzol en donnant un azoïque rouge violet. La benzaldéhyde la transforme en un

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LII, p. 52.

produit jaune rouge. Le méthylpyrazol provenant de son oxydation est huileux, ce qui a permis à Rothenburg de lui attribuer la constitution indiquée.

3-Méthyl-4-allylpyrazoline. $HAz\langle\begin{matrix} Az = CH \\ CH^2 - CH.CH^2-CH=CH^2 \end{matrix}$

L'éther allylacétylacétique réagit sur l'hydrate d'hydrazine. La pyrazolone formée est réduite par le sodium. La pyrazoline fond à 195°.

1-Phényl-pyrazoline $C^6H^5Az\langle\begin{matrix} Az=CH \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}$

Purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, le produit est en lamelles incolores fusibles à 51-52°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine.

Il bout à 273-274° sous 754^{mm} (Fischer et Knœvenagel[1]), et se dissout difficilement dans les alcalis dilués.

Les oxydants ($Cr^2O^7K^2$, Fe^2Cl^6, AzO^2H) donnent avec les solutions étendues acides un précipité bleu.

Le brome en solution chloroformique à 20 ou 30° se substitue à deux atomes d'hydrogène. Le dérivé forme des lamelles incolores fusibles à 92-93°. Ce corps, chauffé dans un appareil à reflux avec KOH à 10 %, donne la brométhoxyphénylpyrazoline $C^{11}H^{13}BrAz^2O$.

Le dérivé benzylidénique[2] en cristaux blancs fond à 235°. Le dérivé nitrosé constitue un précipité rouge brique soluble dans l'eau fondant à 148°.

Avec le chlorure de diazobenzène il y a transformation en azobenzène-1-phénylpyrazoline.

5-Phénylpyrazoline $HAz\langle\begin{matrix} Az = CH \\ CH(C^6H^5) - CH^2 \end{matrix}$. Elle a été préparée par

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXXXIX, pag. 194.
[2] Wirsing, *J.f. p. Ch.* tom. L, pag. 536.

von Rothenburg[1] avec l'hydrazone de l'aldéhyde cinnamique chauffée en tube scellé à 120°. C'est un corps huileux qui distille en se décomposant, se transforme par oxydation en 5-phénylpyrazol de Buchner.

Avec l'acide chlorhydrique concentré il se forme du chlorhydrate de bis-phényl-5 pyrazoline en prismes jaunes.

Le chloroplatinate de la 5-phénylpyrozaline,

$(C^9H^{10}Az^2HCl)^2PtCl^4,7H^2O$, se décompose à 100°.

1-3 Diphénylpyrazoline $C^6H^5Az\begin{cases} Az = C - C^6H^5 \\ \quad | \\ CH^2 - CH^2 \end{cases}$

Ce corps provient, d'après Knorr et Duden[2], de la réduction du pyrazol correspondant en solution alcoolique. Il fond à 104°. La substance se dissout dans l'éther avec une fluorescence bleue.

1-5 Diphénylpyrazoline[3]. $C^6H^5Az\begin{cases} Az = CH \\ \quad | \\ CH - CH^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{cases}$. La phénylhydrazone de l'aldéhyde cinnamique se transforme par distillation en son isomère la 1-5-diphénylpyrazoline.

Huile jaune qui, additionnée d'alcool, donne des cristaux jaunes fondant à 137-138°. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

1-Phényl-3-méthyl-pyrazoline. $C^6H^5Az\begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad | \\ CH^2 - CH^2 \end{cases}$

Préparée par Knorr et Duden[4] en réduisant par l'hydrogène la phénylpyrazolidone correspondante.

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 788 et *J. f. p. Ch.* tom. LII, pag. 45.
[2] *Ibid.* tom. XXVI, pag. 115.
[3] Laubman, *Berichte*, tom. XXI, pag. 1212.
[4] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 102.

Ach[1] l'a également préparée par l'action de l'hydrogène naissant (sodium en solution alcoolique) sur le phénylméthylpyrazol.

Elle forme de petites aiguilles fondant à 72-74°. Oxydée, elle double sa formule, la bis-1-phényl-3-méthylpyrazoline en résulte par perte de H^2 :

$$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l}Az = C - CH^3\\ CH - CH^2\end{array}\right. \quad \begin{array}{r}CH^3 - C = Az\\ H^2C - CH\end{array}\right\rangle AzC^6H^5$$

Celle-ci cristallise dans l'acide acétique en lames soyeuses fondant à 275° et se dissout dans les acides minéraux avec une coloration rouge fuchsine. C'est une base qui forme des sels dissociables par l'eau.

3-Méthyl-5-diméthylpyrazoline $HAz\left\langle\begin{array}{l}Az=C-CH^3\\ C = CH^2\\ \| \\ (CH^3)^2\end{array}\right.$

Action de l'hydrate d'hydrazine sur l'oxyde de mésytyle (Wirsing[2]).

$$H^2Az\left\langle\begin{array}{l}AzH^2 \quad CO-CH^3\\ \quad + \qquad \|\\ \quad CH-CH\\ CH^3 \; CH^3\end{array}\right. = H^2O + HAz\left\langle\begin{array}{l}Az=C-CH^3\\ C-CH^2\\ \|\\ (CH^3)^2\end{array}\right.$$

D'autre part, Curtius et Foersterling[3] font réagir l'acide maléique sur la cétazine.

$$Az\left\langle\begin{array}{l}Az=C-CH^3\\ \qquad\quad CH^3\\ \backslash\backslash\\ C\\ \|\\ (CH^3)^2\end{array}\right. = AzH\left\langle\begin{array}{l}Az=C-CH^3\\ C-CH^2\\ \|\\ (CH^3)^2\end{array}\right.$$

[1] *Lieb. An. chem.*, tom. CCLIII, pag. 44.
[2] *J. f. p. Ch.*, tom. L, pag. 531, *Berichte*, tom. XXVII, pag. 770.
[3] *J. f. p. Ch.*, tom. L, pag. 571.

Le corps donne alors le maléate de pyrazoline, qui fond à 127° en se décomposant et se présente en aiguilles incolores.

L'acide fumarique paraît effectuer la même réaction, mais les auteurs n'ont pu isoler le corps formé. La présence des acides non saturés est-elle indispensable pour la transformation de la cétazine ? La question n'est pas résolue. Il semble même que cette transformation peut s'effectuer spontanément.

On peut aussi traiter le maléate d'hydrazine par l'acétone.

La base libre est une huile incolore bouillant à 66-69° sous 20^{mm}. L'odeur est caractéristique. Elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool, l'éther. Elle ne forme pas d'azoïque, mais se combine à la benzaldéhyde. Elle ne donne pas non plus de combinaisons nitrosées.

Le chlorhydrate est en aiguilles fusibles à 170° sans décomposition. Le picrate cristallisé jaune fond à 138°. Le chloroplatinate est en aiguilles jaune d'or fondant à 186°.

Le chlorure de benzoyle donne le dérivé benzoylé à l'azote 1, qui fond à 236°.

1-3-5-Triphénylpyrazoline[1]. Produit de réduction du 1, 3, 5-triphénylpyrazol. Il fond à 134-135°, il est très soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, l'acide acétique cristallisable.

Il offre la réaction des pyrazolines. Sa solution dans SO^4H^2 concentré devient bleu vert par l'addition d'une goutte de AzO^3Na.

Le brome le transforme en dérivé tribromé :

$$C^6H^5Az\begin{cases} Az = C - C^6H^5 \\ \qquad\quad | \\ CBr - CBr^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{cases}$$

La nitrosotriphénylpyrazoline fond à 175-176°, est insoluble dans H^2O, très peu soluble dans l'alcool, l'éther, très soluble dans le chloroforme, la benzine.

On pourrait signaler encore le produit de condensation de la phénylhydrazine et de l'aldol provenant du biacétyle :

[1] Knorr et Laubmann ; *Berichte*, tom. XXI, pag. 1205.

$$CH^3 - CO - \underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{COH}} - CH^2 - CO - CO - CH^3$$

Ce corps avait été pris pour une trihydrazone. Pechmann et Wedeking ont montré que c'était la dihydrazone d'une pyrazoline spéciale.

PYRAZOLIDINES

Ce sont les dérivés tétrahydrogénés des pyrazols.

Les modes généraux de formation sont :

1° Action des carbures bromés β sur les hydrazines sodées :

$$C^6H^5.AzNa\langle^{AzH^2}_{\ } + \begin{matrix} CHBr - R \\ | \\ \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CHBr}} - CH^2 \end{matrix} = C^6H^5.Az\begin{cases} AzH - CH - R \\ \qquad\quad | \\ \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - CH^2 \end{cases} + NaBr + HBr$$

2° Réduction au moyen du sodium et de l'alcool des pyrazols ou des pyrazolines.

Ces corps s'oxydent très facilement au contact de l'oxygène de l'air en repassant à l'état de pyrazolines. Ils ont des propriétés réductrices assez énergiques.

Phénylpyrazolidine $C^6H^5.Az\begin{cases} AzH - CH^2 \\ \qquad\ \ | \\ CH^2 - CH^2 \end{cases}$

Elle a été obtenue par Michaëlis et Lampe [1] en faisant réagir la phénylhydrazine sodée sur le bromure de triméthylène :

$$C^6H^5.AzNa\langle^{AzH^2} + \begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br - CH^2 \end{matrix} = NaBr + BrH + C^6H^5Az\begin{cases} AzH - CH^2 \\ \qquad\ \ | \\ CH^2 - CH^2 \end{cases}$$

[1] *Berichte*, tom. XXIV, pag. 3738.

La réaction s'effectue partiellement à froid, on la termine au bain-marie.

Liquide incolore se décomposant partiellement à l'ébullition. Il bout sans décomposition à 210° sous la pression de 165mm.

Le picrate de pyrazolidine $C^9H^{12}Az^2C^6H^2(AzO^2)^3OH$ forme de courtes aiguilles jaunes.

La base se combine à l'isocyanate de phényle, réduit la liqueur de Fehling, s'oxyde rapidement à l'air en donnant la phénylpyrazoline de Fischer, ce qui explique qu'en traitant par la soude un mélange de bromure de triméthylène par la phénylhydrazine on ait un bon rendement en pyrazoline.

L'hydrogène du groupe imidé est seul remplaçable par un métal ou un radical monovalent, faculté partagée par l'hydrogène méthylénique des pyrazolones.

Le chlorhydrate de la base fond à 167-168° en se décomposant. Le bromhydrate est une poudre cristalline déliquescente fusible à 147°. L'iodhydrate fond à 131-132°.

L'acétyl-phénylpyrazolidine $C^3H^6Az(C^2H^3O)AzC^6H^5$ est une huile épaisse, distillant à 231-232° (sous 110mm), plus dense que l'eau, soluble dans l'éther et l'eau chaude. Le dérivé benzoylé obtenu par le chlorure de benzoyle est en cristaux incolores fusible à 79°.

L'iodure de méthyle transforme la pyrazolidine en phénylméthylpyrazolidine, qui distille à 175-180° sous 90mm.

1 Phényl-3-méthyl pyrazolidine $C^6H^5Az\left\langle\begin{matrix} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix}\right.$

Elle a été obtenue par Knorr et Duden [1] par réduction au moyen du sodium et de l'alcool de la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolidone.

C'est un produit très instable qui n'a pas été préparé à l'état de pureté complète, et se transforme rapidement en méthylphénylpyrazoline.

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 103.

1-3-5-triphénylpyrazolidine ou triphénylpyrazine.

Knorr et Laubmann [1] n'ont pu produire ce corps par hydruration du pyrazol ou de la pyrazoline correspondante. Mais ils ont pu obtenir une triphénylméthylpyrazine en réduisant par l'amalgame de sodium et l'alcool l'iodométhylate de triphénylpyrazol :

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\quad\quad\; CH^3 \\
\quad\quad\quad\quad\;\; | \\
\quad\quad\quad\;\; /Az - CH - C^6H^5 \\
C^6H^5.Az \quad\quad\quad\quad | \\
\quad\quad\quad\;\; \backslash CH - CH^2 \\
\quad\quad\quad\quad\;\; | \\
\quad\quad\quad\quad\; C^6H^5
\end{array}
$$

$$
\text{Pyrazolones}\quad R - Az\begin{array}{l} /Az = C - R''' \\ \quad\quad\quad\; | \\ \backslash CO - C - R'' \end{array}
$$

Le premier de ces corps a été indiqué par Knorr [2], comme provenant de la condensation de la phénylhydrazine et de l'éther acétylacétique avec élimination d'eau et d'alcool. Tout d'abord, l'auteur lui avait attribué la formule :

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\quad Az - AzH \\
\bigcirc\!\!\bigcirc \; | \; C - CH^2 \\
\quad\quad\;\; | \; CH^2 \\
\quad\quad\; CO
\end{array}
$$

Il l'avait désignée sous le nom de méthyloxyquinizine, en le rapportant au noyau quinizique hypothétique :

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\quad Az - AzH \\
\bigcirc\!\!\bigcirc \; | \; CH \\
\quad\quad\;\; | \; CH^2 \\
\quad\quad\; CO
\end{array}
$$

[1] *Berichte*, tom. XXI, pag. 120.
[2] *Ibid.*, tom. XVI, pag. 2597, et tom. XVII, pag. 546.

Ce produit se laisse facilement méthyler, et, d'après les idées précédentes, le corps formé :

$$\begin{array}{l} \quad\quad Az - AzCH^3 \\ C_6H_4 \quad\quad C - CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad CH^2 \\ \quad\quad CO \end{array}$$

devait être la diméthyloxyquinizine (antipyrine). Mais l'antipyrine donnant, sous l'influence de la potasse, ou de l'acide chlorhydrique et de la poudre de zinc, de l'aniline, il s'ensuit que le groupe C^6H^5 doit être intact dans la molécule. Le même corps fixe deux atomes de brome, et le produit obtenu peut perdre une molécule d'acide bromhydrique. Il faut en conclure que l'antipyrine contient une double liaison.

Enfin, d'après Knorr, ce composé se formant par condensation de la méthylphénylhydrazine (1.2) et de l'éther acétylacétique, on doit admettre la réaction :

$$C^6H^5AzH\diagup\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ AzH \\ + \\ \end{array} \begin{array}{l} COH - CH^3 \\ \| \\ CO - CH \\ | \\ OC^2H^5 \end{array} = C^6H^5Az\begin{array}{l} \diagup Az = C - CH^3 \ (Az\text{-}CH^3) \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \diagdown CO - CH^2 \end{array} + C^2H^5OH + H^2O$$

Ces faits sont confirmés par les phénomènes de condensation qui se produisent lorsqu'on chauffe l'hydrazone de l'éther acétylacétique:

$$C^6H^5AzH\diagup\begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\quad | \\ CO - CH^2 \\ | \\ OC^2H^5 \end{array} = C^2H^5OH + C^6H^5Az\begin{array}{l} \diagup Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \diagdown CO - CH^2 \end{array}$$

On utilisera par suite, pour la nomenclature, la numérotation des pyrazols. En réalité, la réaction[1] est beaucoup plus complexe. On peut envisager, en effet, pour les combinaisons produites, les trois formes tautomères :

[1] *Berichte*, tom. XVIII, pag. 706.

1re Forme méthylénique : $$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\; | \\ CO - CH^2 \end{array}\right.$$

2e Forme iminée : $$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} AzH - C - CH^3 \\ \quad\quad\quad\; \| \\ CO \; - \; CH \end{array}\right.$$

3e Forme du type phénolique : $$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} Az \; = \; C - CH^3 \\ \quad\quad\quad\; | \\ COH = CH \end{array}\right.$$

En condensant la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone, avec la monochlorhydrine du glycol et l'alcool sodé, deux produits prennent naissance :

1° La 2-oxéthyl-1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone :

$$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} CO - CH \\ \quad\quad\;\; \| \\ Az - C - CH^3 \\ | \\ OCH^2 - CH^2OH \end{array}\right.$$

dérivé iminé.

2° La 5-oxéthyl-1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone :

$$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ C = CH \\ | \\ O.CH^2 - CH^2OH \end{array}\right.$$

dérivé du type phénolique.

De même, lorsqu'on méthyle la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone, on obtient six produits, qui se rattachent deux à deux aux trois types précédents :

Pour les dérivés monométhylés :

$$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ CO - CH - CH^3 \end{array}\right. \qquad C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ Az - C - CH^3 \\ \quad\quad\; \| \\ CO - CH \end{array}\right. \qquad C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ C = CH \\ | \\ OCH^3 \end{array}\right.$$

Pour les dérivés diméthylés :

$$C^6H^5Az\langle\begin{matrix}Az = C - CH^3 \\ | \\ CO - C(CH^3)^2\end{matrix} \qquad C^6H^5Az\langle\begin{matrix}CH^3 \\ | \\ Az - C - CH^3 \\ \| \\ CO - C - CH^3\end{matrix} \qquad C^6H^5Az\langle\begin{matrix}Az = C - CH^3 \\ | \\ C = C - CH^3 \\ | \\ OCH^3\end{matrix}$$

Type méthylénique — Type iminé — Type phénolique

Rothenburg[1] admet également pour les pyrazolones les trois formes tautomères. La forme cétonique ordinaire serait normale à l'état libre. La forme phénolique existerait en solution alcaline, ou dans les dérivés alcoylés.

De plus, la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone en solution conduit bien l'électricité, tandis que les dérivés cités plus haut sont mauvais conducteurs. Or, d'après Walden et Mulliken, il en est de même pour l'éther acétylacétique et pour plusieurs autres substances, présentant le phénoméne de tautoméric.

D'après Nef[2], la forme iminée des corps pyrazoloniques serait démontrée par l'action des iodures alcooliques qui permettent de substituer CH^3 à un H, et l'alcoyle est évidemment fixé à l'azote 2 dans l'antipyrine.

Les chlorures d'acides, tels que le chlorure de benzoyle, permettent de substituer aussi (R. CO)' à un atome d'hydrogène, et le radical serait soudé à l'azote 2.

Les pyrazolones chauffées avec les iodures alcooliques passent donc à la forme imine en même temps qu'elles sont alcoylées à l'azote. Le premier des corps signalés a reçu, à cause de ses propriétés physiologiques, le nom d'antipyrine. On a préparé toute une série de composés analogues. Ces combinaisons peuvent encore fixer une molécule d'iodure d'alcoyle[3]:

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43.
[2] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXXVI, pag. 52.
[3] Knorr; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXCIII, pag. 1.

$$\mathrm{RAz}\left\langle\begin{array}{l} \overset{\displaystyle R'}{|}\\ \mathrm{Az - CH} \\ \quad\quad\ \| \\ \mathrm{CO - CR''}\end{array}\right. + \mathrm{R'''I = R - Az}\left\langle\begin{array}{l} \mathrm{I\ \ R'''\ \ R'} \\ \mathrm{Az - CH} \\ \quad\quad\ \| \\ \mathrm{CO - CR''}\end{array}\right. \text{ ou } \mathrm{R.Az}\left\langle\begin{array}{l} \mathrm{I\ \ R'} \\ \mathrm{Az = CH} \\ \quad\quad\ | \\ \mathrm{C = CR''} \\ | \\ \mathrm{OR'''}\end{array}\right.$$

Si la première formule est exacte, le composé obtenu en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'antipyrine doit être le même que celui qui provient de l'action de CH^3I sur l'homo-antipyrine.

$$\mathrm{C^6H^5 - Az}\left\langle\begin{array}{l} \mathrm{C^2H^5} \\ | \\ \mathrm{Az - C - CH^3} \\ \quad\quad\ \| \\ \mathrm{CO - CH}\end{array}\right.$$

Or il n'en est rien. Knorr accepte pour cette raison le second schéma et donne le nom de pseudo-iodalcoylates à ces combinaisons.

Le mode de fixation de ces iodures d'alcoyles sur les antipyrines rappelle toutefois celui des bétaïnes et en particulier de la phénolbétaïne de Griess. Il y a donc lieu de se demander si la formule de l'antipyrine ne serait pas :

$$\mathrm{C^6H^5.Az}\left\langle\begin{array}{l} \mathrm{CH^3} \\ | \\ \mathrm{Az = C - CH^3} \\ \ \ \ \ | \quad\ \ | \\ \ \ \ \ \mathrm{O} \quad\ | \\ \ \ \ \ | \quad\ \ | \\ \mathrm{C = CH}\end{array}\right.$$

qui a été aussi proposée par Meyer, mais, tandis que la phénolbétaïne de Griess fixe facilement de l'eau :

$$\mathrm{C^6H^4}\left\langle\begin{array}{l} \mathrm{O} \\ | \\ \mathrm{Az \equiv (CH^3)^3}\end{array}\right. + \mathrm{H^2O = C^6H^4}\left\langle\begin{array}{l} \mathrm{OH} \\ \mathrm{Az \equiv (CH^3)^3} \\ | \\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$$

pour donner un corps qui, par distillation sèche, se transforme en

O.-diméthylamidanisol $C^6H^4<{OCH^3 \atop Az(CH^3)^2}$, l'antipyrine ne fixe jamais d'eau, elle est neutre et distille sans modification.

Il faut donc admettre la fonction cétonique dans les pyrazolones, avec cette restriction qu'elles peuvent agir sous leurs trois formes tautomères.

On prépare les pyrazolones par diverses méthodes générales :

1° Condensation des hydrazines avec les acides β cétoniques ou mieux leurs éthers.

2° Les pyrazolidones ou dihydropyrazolones s'oxydent facilement, perdent H^2 et se transforment en pyrazolones :

$$R.\,Az\left\langle{AzH - CH - R' \atop CO - CH - R''}\right. + O = H^2O + R\,Az\left\langle{Az = C - R' \atop CO - CH - R''}\right.$$

3° La décomposition pyrogénée des acides pyrazolones-carboniques conduit aux mêmes résultats par perte de CO^2.

Propriétés. — Les pyrazolones sont des corps solides, généralement solubles dans l'eau. Elles se comportent comme des acides faibles. Leurs sels sont dissociables par l'eau. Mais les pyrazolones se dissolvent dans les alcalis avec formation de dérivés métalliques, d'où la nécessité d'admettre la forme phénolique tautomère.

Réduites par le pentasulfure de phosphore, elles se transforment en pyrazols.

Le groupement CH^2, que contiennent ces corps, perd, sous l'influence de l'acide azoteux, deux atomes d'hydrogène auxquels se substituent (AzOH). Il en résulte des dérivés isonitrosés qui le plus souvent sont bleus.

Grâce à ce même groupement, ces pyrazolones peuvent se condenser avec les aldéhydes par élimination de H^2O entre les deux atomes d'hydrogène et l'oxygène aldéhydique.

Les chlorures de diazoïques permettent d'obtenir des azoïques :

$$C^6H^5\,Az\left\langle{Az = C - CH^3 \atop CO - CH^2}\right. + Cl - Az = Az.\,C^6H^5 = C^6H^5.\,Az\left\langle{Az = C - CH^3 \atop CO - C = Az.\,AzH\,C^6H^5}\right. + HCl$$

Les iodures alcooliques réagissent pour donner le plus souvent des combinaisons alcoylées en 2 :

$$C^6H^5\!-\!Az\left\langle\begin{array}{l}Az=C-CH^3\\ \qquad\;\;|\\ CO-CH^2\end{array}\right. + CH^3I = C^6H^5.Az\left\langle\begin{array}{l}\;\;CH^3\;\;I\\ \;\;\;|\quad\;\;|\\ Az-C-CH^3\\ \qquad\;\;|\\ CO-CH^2\end{array}\right. = HI + C^6H^5\!-\!Az\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ \;|\\ Az-C-CH^3\\ \qquad\;\;\|\\ CO-CH\end{array}\right.$$

Mais ces corps eux-mêmes fixent facilement une nouvelle molécule d'iodure d'alcoyle (pseudoiodalcoylates de Knorr).

Les pyrazolones substituées aux carbones par des radicaux gras sont oxydées par le permanganate de potassium. Il se forme autant de carboxyles qu'il existait dans la molécule de chaînes latérales.

On peut les diviser en deux groupes :

1° Pyrazolones proprement dites, dans lesquelles l'atome d'azote 2 échange deux valences avec le carbone voisin (forme méthylénique).

2° Pyrazolones méthylées à l'azote 2 correspondant à la forme tautomère iminée (antipyrines).

Pyrazolone.

$$HAz\left\langle\begin{array}{l}Az=CH\\ \qquad\;\;|\\ CO-CH^2\end{array}\right. \qquad HAz\left\langle\begin{array}{l}AzH-CH\\ \qquad\;\;\|\\ CO-CH\end{array}\right. \qquad HAz\left\langle\begin{array}{l}Az=CH\\ \qquad\;\;|\\ COH=CH\end{array}\right.$$

Ce corps a été d'abord obtenu par von Rothenburg.

Après lui, Ruhemann a également préparé une pyrazolone qu'il a appelée l'isopyrazolone ; mais Ludwig Knorr[1] a contesté l'existence du corps découvert par le premier de ces auteurs comme espèce bien définie.

D'après lui, la seule pyrazolone pure serait celle de Ruhemann.

Rothenburg[2] a distillé sur de la chaux sodée le pyrazolone-carbonate de calcium auquel il attribue la formule indiquée dans la réaction :

$$HAz\left\langle\begin{array}{l}Az=C-CO\\ \qquad\;\;|\\ CO-CH-Ca\end{array}\right\rangle O + 2NaOH = CO^3Ca + Na^2O + HAz\left\langle\begin{array}{l}Az=CH\\ \qquad\;\;|\\ CO-CH^2\end{array}\right.$$

[1] *Berichte*, tom. XXIX, pag. 249.

[2] *Ibid.*, tom. XXV, pag. 3441.

Le même auteur[1] a condensé l'acide propiolique avec l'hydrate d'hydrazine. On chauffe, durant une heure, quantités équimoléculaires d'éther propiolique et d'hydrazine avec 10 parties d'alcool absolu. Le liquide est ensuite distillé pour séparer l'excès d'alcool et le résidu additionné d'eau. La solution a une réaction très acide et la pyrazolone ne peut en être séparée qu'à l'état de combinaison métallique. Aussi l'auteur[2] indique de dissoudre l'éther pyrazolone-3-carbonique dans une quantité convenable de soude et de chauffer une heure à l'ébullition pour la saponification. Le liquide évaporé ensuite en consistance sirupeuse est additionné de cinq fois son poids de chaux sodée et évaporé à sec ; le résidu, calciné dans un tube en présence de CO^2, donne de l'eau et une notable quantité de pyrazolone.

En chauffant à 50-60° de l'hydrate d'hydrazine avec l'acide β-aldoximpropionique[3] préparé comme l'a indiqué von Pechmann, il se forme de la pyrazolone.

$$H^2Az\diagup\begin{array}{l}H^2Az \quad CH = AzOH \\ \;\;+ \qquad\quad | \\ CO^2H-CH^2\end{array} = H^2AzOH + HAz\left\langle\begin{array}{l}Az = CH \\ \qquad\;\; | \\ CO - CH^2\end{array}\right. + H^2O$$

Pour l'isoler, on décompose le produit de la réaction par le carbonate de soude et on entraine par de la vapeur d'eau. Le rendement est quantitatif. On peut mettre l'hydroxylamine en évidence par l'acétone et l'acide acétique.

Ruhemann[4] a obtenu également un corps de même composition centésimale en décomposant par la chaleur l'acide pyrazolone-carbonique, provenant de la condensation de l'hydrate d'hydrazine et de l'acide dicarboxyglutaconique en solution aqueuse chaude.

Ce corps, dont les propriétés physiques sont différentes de celles de la pyrazolone de Rothenburg, a été désigné pour cette raison sous le nom de isopyrazolone et représenté par la formule :

$$H\,Az\left\langle\begin{array}{l}AzH - CH \\ \qquad\;\;\, \| \\ CO - CH\end{array}\right.$$

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 1722.
[2] *Ibid*, tom. XXVI, pag. 868.
[3] Von Rothenburg, tom. XXVII, pag. 1098.
[4] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1658.

Les produits de Rothenburg constituent un liquide mobile qui, à l'air, se colore en jaune. Ils possèdent une odeur caractéristique. Le liquide ne se congèle pas et bout sous 750mm à 156-157°. La densité est de 0.9137 à 16°5.

L'isopyrazolone de Ruhemann, au contraire, est un corps cristallisé fondant à 165°.

Pour Ludwig Knorr, il n'y aurait pas d'isomère. Les corps de Rothenburg seraient très impurs ; seul le produit de Ruhemann constituerait une espèce chimique bien définie. Knorr a obtenu une pyrazolone identique à celle de Ruhemann en condensant au bain-marie un mélange de sulfate d'hydrazine et d'éther formylacétique sodé, le tout en solution sodique. Le résidu de l'évaporation à sec est repris par l'alcool absolu. La solution, additionnée d'éther pour précipiter les sels minéraux, est évaporée.

Cristallisé dans la benzine, le corps est en aiguilles fusibles à 163-164° et offre une analogie complète avec la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone et la 3-méthyl-5 pyrazolone.

On peut enfin préparer cette combinaison par un dernier moyen. Il consiste à oxyder la pyrazolidone par une quantité calculée de Fe^2Cl^6.

Propriété de la Pyrazolone de Rothenburg[1]. — Elle est décomposée par l'acide chlorhydrique. A 100°, elle s'altère, mais on ne peut reconnaître la présence d'hydrazine dans le résidu.

Fe^2Cl^6 colore en rouge brun sa solution étendue. La base se dissout aussi bien dans les acides que dans les alcalis pour donner des sels. Avec les premiers, elle se transforme sans doute en oxypyrazol tautomère.

Le sel d'argent s'obtient en précipitant une solution de pyrazolone par l'azotate argentique.

D'autres sels métalliques précipitent les solutions de pyrazolone.

En faisant arriver de l'acide azoteux dans une solution alcoolique de pyrazolone, de façon à ce que ce dernier corps soit en excès et que la température ne s'élève pas, il se produit un dérivé isoni-

[1] Von Rothenburg; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2972.

trosé [1] possédant des propriétés très acides, facilement solubles dans les solvants ordinaires, cristallisant dans l'alcool en aiguilles jaune rouge fusibles à 87° :

$$HAz\begin{cases} Az = CH \\ \quad\quad\ | \\ CO - C = AzOH \end{cases}$$

Son dérivé argentique est un sel rouge :

$$HAz\begin{cases} Az = CH \\ \quad\quad\ | \\ CO - C = AzOAg \end{cases}$$

Un sel de p —diazotoluène [2] réagit sur la pyrazolone en solution faiblement alcaline. Si on précipite ensuite par l'acide acétique, il se dépose de la solution alcoolique de petites tables fusibles à 219° du corps

$$HAz\begin{cases} Az = CH \\ \quad\quad\ | \\ CO - C = Az - AzH_{(4)} - C^6H^4.CH^3_{(1)} \end{cases}$$

En chauffant à l'ébullition un mélange équimoléculaire de pyrazolone et de benzaldéhyde ou en faisant passer dans ce mélange froid de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme de la 4-benzylidène-pyrazolone.

Propriétés de la pyrazolone de Ruhemann.— Elle est soluble dans l'alcool, l'eau, peu soluble dans l'éther.

La température de fusion est de 165° ou 164° d'après Knorr [3]. Elle réduit les sels d'argent en solution ammoniacale.

Le perchlorure de fer la colore en rouge.

Elle forme un chlorhydrate huileux et un dérivé sodique hygroscopique, se condense avec l'aldéhyde benzoïque en donnant un dérivé benzylidénique fusible à 200°.

[1] Von Rothenburg ; *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43, et *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2053.

[2] *Ibid* ; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2972 et 1722, et *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43.

[3] Knorr ; tom. XXIX, pag. 259.

Traitée en solution sulfurique diluée par l'azotite de sodium, elle donne de longues aiguilles jaunes d'un dérivé isonitrosé, contenant $0,5H^2O$ de cristallisation, qui fond à 180°.

Le dérivé argentique est en aiguilles rouges foncées détonant à 240°.

Avec le chlorure de diazobenzène il se produit des paillettes orangé fusibles à 196° et dont le poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans l'eau est normal.

3-4 Pyrazolone-pyrazolone $H.Az\langle {Az = C - CO \atop CO - C = Az} \rangle AzH$

Ce corps, d'après Rothenburg[1], qui l'a préparé, est à la pyrazolone ce que la naphtaline est à la benzine.

L'auteur indique de combiner l'hydrate d'hydrazine en excès en solution alcoolique avec l'acide 4-isonitroso-pyrazolone-carbonique, ce qui fixe la formule de constitution du corps prenant naissance d'après la réaction :

$$HAz\langle {Az = C - CO^2H \atop CO - C = AzOH} + H^2Az - AzH^2 = H^2AzOH + HAz\langle {Az = C - CO^2H \atop CO - C = Az} \rangle AzH^2$$

Ce dernier produit se condense par perte d'eau.

Pendant l'opération, il se forme une coloration verte, puis un précipité gris verdâtre qui cristallise dans les acides étendus en cristaux grenus, décomposables à 125-126°, possédant toutes les réactions des pyrazolones. Ils se dissolvent dans les alcalis et passent probablement alors à la forme phénolique.

3-Méthylpyrazolone $HAz\langle {Az = C - CH^3 \atop CO - CH^2}$ Ce corps a d'abord été obtenu par Curtius et Jay[2] en faisant agir l'hydrate d'hydrazine sur l'éther acétylacétique.

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43.
[2] *Ibid.*, tom. XXXIX, pag. 27.

Von Rothenburg [1] l'a préparé également par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les acides déhydracétique, tétrolique. β isonitroso-butyrique et sur la méthyloxazolone.

Cette pyrazolone cristallise en lamelles brillantes fusibles à 215°.

Le dérivé bibromé jouit d'une odeur caractéristique et fond à 122°. $HAz\left\langle\begin{array}{l}Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\ | \\ CO - CBr^2\end{array}\right.$ (Rothenburg)

L'anhydride acétique donne la 1-acétyl-3-méthylpyrazolone en aiguilles incolores fusibles à 140°, insolubles dans l'éther et la benzine. Les solutions aqueuses ou alcooliques se décomposent à l'ébullition.

Le dérivé 4-isonitrosé forme des aiguilles soyeuses brillantes, fusibles à 194°. Il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool froid, se comporte comme un acide fort, précipite les sels de platine, d'argent, de mercure. Le sel d'argent traité par l'iodure de méthyle en solution éthérée donne le 3-méthylpyrazolone-5-nitrosite d'éthyle en aiguilles jaunes.

La pyrazolone chauffée avec une quantité équimoléculaire de benzaldéhyde se dissout dans le liquide avec coloration rouge jaune foncé et dégagement de vapeur d'eau. En chauffant à 150-170° et laissant refroidir, le produit se prend en masse. Le corps formé, séparé par cristallisation, est une poudre microcristalline de couleur rouge brique : la 4-benzylidène-3-méthylpyrazolone fond à 204°, se dissout dans l'eau, l'alcool bouillant avec difficulté.

La 3-méthylpyrazolone se dissout assez difficilement dans les acides étendus et dans le carbonate de soude.

4-bis-3-méthylpyrazolone[2] $HAz\left\langle\begin{array}{l}Az = C - CH^3 \quad CH^3 - C = Az \\ \quad\quad\ | \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CO - CH - - - CH - CO\end{array}\right\rangle AzH$

Action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther diacétylsuccinique

$$\begin{array}{l}CH^3 - CO - CH - CO^2H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\ | \\ CH^3 - CO - CH - CO^2H\end{array}$$

. Elle cristallise en tablettes blanches

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43.

[2] Curtius ; *J. f. p. Ch.*, tom. L, pag. 519.

brunissant sans fondre à 250°, est décomposée par les acides étendus à l'ébullition, mais stable en présence des alcalis. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais réduit l'azotate d'argent ammoniacal. Le chlorure ferrique donne une coloration violette.

Pyénylpyrazolones

1-Phénylpyrazolones. — Des corps de cette formule ont été signalés par Ruhemann et Morrel[1], par Fischer et Knœvenagel[2], par Böhringer[3], par Pfleger et Krauth[4], par Claisen et Haase[5] et par Rothenburg[6].

La position du groupement phénylé est bien déterminée, mais celle du groupement cétonique et par suite de la double liaison est très controversée.

On conçoit, en effet, les trois formules:

$$C^6H^5{-}Az\begin{cases}Az{=}CH\\ \quad\ |\\ CO{-}CH^2\end{cases}\qquad C^6H^5Az\begin{cases}AzH{-}CO\\ \quad\ |\\ CH{=}CH\end{cases}\qquad C^6H^5{-}Az\begin{cases}AzH-CH\\ \quad\ \|\\ CO-CH\end{cases}$$

1-phényl-5-pyrazolone — 1-phényl-3-pyrazolone (Ruhemann et Morrel, Rothenburg Stolz) — autre 1-phényl-5-pyrazolone (Ruhemann et Morrel)

En réalité, deux corps isomères ont été préparés.

L'un fond à 118°. Claisen et Haase, Stolz, lui attribuent la formule de la 1.-phényl-5-pyrazolone. Un autre fond à 154°, les mêmes auteurs lui attribuent la constitution de la 1-phényl-3-pyrazolone.

De nombreuses réactions conduisent à la préparation de ces produits.

En traitant par l'acide chlorhydrique sous pression le 1-phényl-5-éthoxypyrazol de Walcker, Stolz[7] a obtenu une pyrazolone fusible à 118°.

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1090.
[2] *Ass. deuts. chem.*, tom. CCXXXIX, pag. 194.
[3] *D. R-P*, 53834.
[4] *D. R-P*, 61253.
[5] *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 35 et 987.
[6] *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 522.
[7] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 407.

L'oxydation de la 1-phényl-3-pyrazolidone conduit aussi à une pyrazolone.

De même l'éther β-chlorolacétique et la phénylhydrazine ont fourni à Pfleger et Krauth une pyrazolone.

Ruhemann et Morrel ont obtenu un corps fusible à 118° en traitant l'éther dicarboxyglutaconique par la phénylhydrazine

$$CH\begin{cases} C=(CO^2.C^2H^5)^2 \\ CH=(CO^2C^2H^5)^2 \end{cases} + 3(H^2Az-AzHC^6H^5) = CH^2\begin{cases} CO.AzH-AzHC^6H^5 \\ CO.AzH-AzHC^6H^5 \end{cases} + \begin{matrix} CH-AzH-AzHC^6H^5 \\ \| \\ C=(CO^2C^2H^5)^2 \end{matrix} + 2C^2H^5.OH$$

$$C^6H^5AzH\begin{cases} AzH-CH \\ \qquad\;\; \| \\ CO-C-CO^2.C^2H^5 \\ \;| \\ OC^2H^5 \end{cases} = C^6H^5Az\begin{cases} AzH-CH \\ \qquad\;\; \| \\ CO-C-CO^2C^2H^5 \end{cases} + C^2H^5OH$$

Ce dernier éther phénylpyrazolone-carbonique se transforme facilement en pyrazolone.

On obtiendrait donc d'après les auteurs une pyrazolone particulière.

Enfin, en faisant réagir la phénylhydrazine sur l'acide acrylique, Rothenburg a préparé un corps fondant à 154° et auquel il attribue néanmoins la formule de la 1 phényl-5-pyrazolidone

$$C^6H^5-Az\begin{cases} AzH^2 \;\; CH^2 \\ \qquad\quad \| \\ CO-CH \end{cases} = C^6H^5.Az\begin{cases} AzH-CH^2 \\ \qquad\quad | \\ CO-CH^2 \end{cases}$$

qui par oxydation ménagée donne la pyrazolone. Stolz fait observer que l'acide acrylique peut réagir de la façon suivante :

$$C^6H^5.AzH\begin{cases} AzH-CO \\ \qquad\quad | \\ CH^2=CH \end{cases} = C^6H^5.Az\begin{cases} AzH-CO \\ \qquad\quad | \\ CH^2-CH^2 \end{cases}$$

Cette 3-pyrazolidone se transformerait en 3-pyrazolone.

Au surplus, ce dernier pense que les deux réactions sont possibles, les deux pyrazolones se produiraient, et Rothenburg n'aurait isolé du mélange que le dérivé fusible à 153°. D'ailleurs, la confu-

sion ne règne pas seulement sur le sens de la réaction seule, mais sur les propriétés mêmes des corps.

Tandis que Rothenburg considère comme 5-pyrazolone le corps fondant à 153°, pour Stolz et les autres auteurs, ce serait la 3-pyrazolone.

La phényl-pyrazolone, fusible à 118°, donne d'après Stolz avec les sels de diazobenzène, la 1-phényl-4-benzalazo-5-pyrazolone, fondant à 147°, avec le perchlorure de fer un bleu de pyrazolone, avec l'acide nitreux un dérivé isonitrosé.

La 1-phényl-pyrazolone, de point de fusion 154-155°, dit Rothenburg[1], fournit dans les mêmes conditions que la pyrazolone un dérivé isonitrosé argentique qui serait :

$$C^6H^5Az \langle \begin{matrix} Az = CH \\ | \\ CO - C = AzOAg \end{matrix}$$

Elle donnerait également avec le chlorure de diazobenzène un azoïque.

$$C^6H^5Az \langle \begin{matrix} Az = CH \\ | \\ CO - C = Az - AzH\,C^6H^5 \end{matrix}$$

fusible à 146-150°.

Or, Stolz[2] conteste abolument cette assertion. D'aprés lui, le dérivé fusible à 153° ne donne ni dérivé nitrosé, ni dérivé azoïque, ce qui lui fait attribuer à ce corps la constitution d'une 3-pyrazolone.

Devant ces affirmations contradictoires des deux auteurs,la question ne paraît pas résolue.

3-Phényl-5-pyrazolone $HAz \langle \begin{matrix} Az = C - C^6H^5 \\ | \\ CO - CH^2 \end{matrix}$ Ce corps a d'abord été préparé par Thun sur les indications de Curtius, par condensation de l'éther benzoylacétique avec l'hydrate d'hydrazine.

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2974.
[2] *Ibid.*, tom. XXVII, pag. 407.

Rothenburg[1] l'a obtenu également par condensation de l'hydrate d'hydrazine avec l'acide phényl-propiolique ou la phényloxazolone.

La substance recristallisée dans l'alcool fort donne des lamelles incolores fusibles à 236°.

Elle forme des sels avec les acides et les alcalis. Elle se dissout facilement dans l'ammoniaque concentrée. Le corps produit paraît être un sel ammoniacal ; mais l'évaporation de la solution donne seulement de la 3-phényl-5-pyrazolone. Une solution d'éthylate de sodium et de pyrazolone additionnée d'éther précipite en une poudre blanche fine (pyrazolone sodique). Ce sel est très stable ; toutefois il se colore en rouge à l'air et possède une réaction très alcaline.

$$\mathrm{HAz}\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{Az} = \mathrm{C} - \mathrm{C^6H^5} \\ \qquad\quad | \\ \mathrm{C} = \mathrm{CH} \\ | \\ \mathrm{ONa}\end{array}\right.$$

La pyrazolone se dissout assez difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Par refroidissement il se forme des aiguilles à reflets soyeux. Lavé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, le corps fond à 196° et perd de l'acide même à l'air.

Le dérivé 4-isonitrosé cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes fondant à 188°. C'est un acide fort. Il se dissout dans les alcalis, l'éther et l'alcool. Le sel d'argent fait explosion quand on le chauffe. Il est cependant stable et peut être séché à 100° sans subir de modification. L'iodure d'éthyle permet de remplacer Ag de cette combinaison par $(C^2H^5)'$. Cet éther fond à 153°. L'anhydride acétique transforme le sel argentique en dérivé acétylé

$$\mathrm{AzH}\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{Az} = \mathrm{C} - \mathrm{C^6H^5} \\ \qquad\quad | \\ \mathrm{CO} - \mathrm{C} - \mathrm{AzO} - \mathrm{CO} - \mathrm{CH^3}\end{array}\right.$$

fusible à 82°.

Le dérivé benzoïque correspondant est en très petites aiguilles rouge pourpre.

Le zinc et l'acide acétique transforment la pyrozolone isonitrosée,

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43.

avec un bon rendement en 4-amido-3-phénylpyrazolone qui s'oxyde très facilement à l'air. Cette amine se condense avec la benzaldéhyde en benzylidène-amino-pyrazolone, fondant à 152°.

L'aminopyrazolone, débarrassée de l'excès de poudre de zinc, est oxydée par le perchlorure de fer

$$\begin{array}{lllll} & \mathrm{Az=C-C^6H^5} & & \mathrm{C^6H^5-C=Az} & \\ \mathrm{HAz}\langle & \quad | & & \quad\;\; | & \rangle\mathrm{AzH} \\ & \mathrm{CO-CH} & \text{———}\mathrm{Az}= & =\mathrm{C-CO} & \end{array}$$

Ce corps cristallise dans l'acide acétique glacial en aiguilles feutrées très fines, rouge pourpre, à reflets soyeux, fondant à 124° avec décomposition.

L'acide acétique glacial transforme la pyrazolone en dérivé monoacétylé en Az(1) en aiguilles de point de fusion 122°, précipitable par les sels d'argent.

L'anhydride acétique en excès et à l'ébullition donne un dérivé diacétylé

$$\begin{array}{lll} & \mathrm{CO-CH^3} & \\ & \;| & \\ & \mathrm{Az-CH-C^6H^5} & \\ \mathrm{CH^3-CO-Az}\langle & \qquad\;\; \| & \\ & \mathrm{CO-CH} & \end{array}$$

ne précipitant plus par les sels d'argent.

Le brome, agissant sur une solution acétique de pyrazolone, se substitue à H^2. La 3-phényl-4-dibromo-5-pyrazolone fond à 189° et possède une odeur très forte particulière. Elle est stable vis-à-vis de Fe^2Cl^6, ce qui conduit à penser que les deux atomes de brome sont substitués dans CH^2.

La 4-azobenzol-phénylpyrazolone est en petits cristaux rouges fondant à 207°5, solubles dans l'acide acétique et les alcalis. Ce corps à la réduction se comporte comme un véritable diazoïque en fournissant de l'aniline et de la 4-amido-3-phényl-5-pyrazolone très oxydable.

Les agents d'oxydation acides (Fe^2Cl^6) produisent avec la pyrazolone un précipité bleu violet, qui se sépare de l'acide acétique glacial en petites aiguilles

$$\begin{array}{lllll} & \mathrm{Az=C-C^6H^5} & & \mathrm{C^6H^5-C=Az} & \\ \mathrm{HAz}\langle & \quad\;\; | & & \quad\;\; | & \rangle\mathrm{AzH} \\ & \mathrm{CO-C} & = & \mathrm{C-CO} & \end{array}$$

3-4-diméthylpyrazolone[1] $HAz\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \qquad\;\;| \\ CO - CH - CH^3 \end{array}\right.$

Si on mélange une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine avec une quantité calculée d'éther méthylacétylacétique, il se produit une réaction spontanée et énergique s'effectuant d'après l'équation :

$$AzH^2\left\langle\begin{array}{l} AzH^2 \quad CO - CH^3 \\ \quad + \qquad | \\ C^2H^5CO' - CH - CH^3 \end{array}\right. = H^2O + C^2H^5OH + HAz\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \qquad\;\;| \\ CO - CH - CH^3 \end{array}\right.$$

Le même produit se forme si, sur une solution de méthyl-pyrazolone, on fait réagir de l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique. La masse, reprise par l'eau, donne des lamelles dures fondant à 249° ; le rendement est mauvais.

L'anhydride acétique[2] transforme cette diméthylpyrazolone en dérivé diacétylé (1,2) fusible à 44°.

La base se condense avec la benzaldéhyde dans les proportions d'une molécule de benzaldéhyde pour deux molécules de pyrazolone. La réaction a lieu à 200° au bain d'huile. Le corps est désigné par von Rothenburg sous le nom de 4-benzal-bis-3-4-diméthylpyrazolone

$$HAz\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \qquad\;\; | \\ CO - C - CH^3 \end{array}\right. \begin{array}{r} CH^3 - C = Az \\ | \qquad\;\; \\ CH^3 - C - CO \end{array}\left.\right\rangle AzH$$
$$\begin{array}{c} \diagdown\!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!\diagup \\ CH \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

C'est une poudre gris rouge fondant à 129°.

L'acide azoteux gazeux arrivant dans une solution de diméthylpyrazolone dans l'acide acétique glacial donne un dérivé nitrosé en cristaux mal définis fondant à 214°.

[1] Rothenburg, *J. f. p. Ch.*, tom. LII, pag. 23.

[2] *Ibid.* ; *J. f. p. Ch.*, tom. L, pag. 227.

On ne sait si on doit attribuer à ce corps l'une des formules

$$HAz\begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\ \ | \\ CO - C\begin{cases} CH^3 \\ AzO \end{cases} \end{cases} \quad \text{ou} \quad AzH\begin{cases} Az(AzO) - C - CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad\ \ \| \\ CO - C - CH^3 \end{cases}$$

Une solution alcaline de diméthylpyrazolone agit sur les sels de diazobenzol. L'azoïque se dissout facilement dans les acides

$$AzH\begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\ \ | \\ CO - C\begin{cases} CH^3 \\ Az = AzC^6H^5 \end{cases} \end{cases}$$

3. Méthyl-4-Allylpyrazolone. Rothenburg a essayé l'action de l'éther allyl-acétylacétique $\begin{matrix} CH^3-CO-CH-CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH=CH-CH^3 \end{matrix}$ sur l'hydrazine. Il y avait lieu de voir si le groupement non saturé n'interviendrait pas dans la réaction. En opérant en solution alcoolique avec une ou deux molécules d'hydrate d'hydrazine, on constate une légère augmentation de température. Après une demi-heure d'ébullition et refroidissement, le liquide se prend en une masse qui recristallise dans l'alcool. Les lamelles cristallisées sont fusibles à 195°. La 3-méthyl-4-allyl-5-pyrazolone est difficilement soluble dans l'eau, beaucoup plus dans les solvants organiques surtout à chaud. Elle a la réaction caractéristique des pyrazolones et l'aspect extérieur de la 3. 4-diméthylpyrazolone.

Diphénylpyrazolones

1-5-diphényl-3-pyrazolone $C^6H^5.Az\begin{cases} AzH - CO \\ \quad\quad\quad\ \ | \\ C = CH \\ | \\ C^6H^5 \end{cases}$

A la distillation, la phénylhydrazide de l'acide cinnamique perd de l'hydrogène (Knorr et Duden)[1].

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 109.

La 1-5-diphenyl-3-pyrazolone, qui peut seule résulter de cette transformation, fond à 251°.

Le pentasulfure de phosphore[1] la réduit en pyrazol 2-5-diphénylée fusible à 55°. Cette pyrazolone est à peine basique. L'antipyrine à laquelle elle donne naissance par l'iodure de méthyle fond à 139°.

1-3-Diphényl-5-pyrazolone $C^6H^5Az\langle\begin{matrix} Az = C - C^6H^5 \\ \vert \\ CO - CH^2 \end{matrix}$

Elle provient de la condensation de l'acide benzoylacétique avec la phényl-hydrazine (Knorr et Klotz)[2].

Elle a un point de fusion de 137°. Le pyrazol correspondant entre en fusion à 84°. Son antipyrine fond à 150°.

La 4-benzylidène-diphénylpyrazolone qui dérive de cette pyrazolone forme une poudre cristalline rouge foncé, fondant à 147° en un liquide rouge.

Chauffée avec excès de diphénylpyrazolone, elle se transforme en corps incolore à caractère acide

$$C^6H^5.Az\langle\begin{matrix} Az = C - C^6H^5 \\ \vert \\ CO - CH \end{matrix} \quad \begin{matrix} C^6H^5 - C = Az \\ \vert \\ CH - CO \end{matrix}\rangle AzC^6H^5$$
$$\searrow CH \swarrow$$
$$\vert$$
$$C^6H^5$$

qui fond à 220°.

Sous l'influence de la phénylhydrazine bouillante, la pyrazolone est oxydée ; il se forme la bisdiphénylpyrazolone

$$C^6H^5.Az\langle\begin{matrix} Az=C-C^6H^5 \\ \vert \\ CO-CH \end{matrix}\text{———}\begin{matrix} C^6H^5-C=Az \\ \vert \\ HC-CO \end{matrix}\rangle AzH$$

de point de fusion supérieur à la température d'ébullition de l'acide sulfurique, tandis qu'il y a formation d'aniline et d'ammoniaque.

[1] *Berichte*, tom.. XX, pag. 1107.

[2] *Ibid.*, tom. XX, pag. 2545.

La 1-3-diphényl-5-pyrazolone se dissout très difficilement dans l'eau, assez difficilement dans l'éther et la ligroïne, facilement dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable et le benzol. Ses propriétés sont à la fois acides et basiques. Le caractère acide n'est pas très prononcé. Le chlorhydrate cristallise dans l'acide chlorhydrique chaud en aiguilles blanches solubles dans l'eau. Le sulfate acide $C^{15}H^{12}Az^2O,H^2SO^4$ est une poudre blanche cristalline se décomposant à 237°.

La 4-isonitrosodiphénylpyrazolone fond à 197-200° en un liquide brun rouge.

Le diphénylpyrazolone-4-azobenzol, en flocons rouge orangé, recristallise dans l'alcool. Il se présente alors en aiguilles très fines fondant à 170-171°.

1-4-diphényl-5-pyrazolone $C^6H^5Az\begin{cases} Az = CH \\ \quad\quad | \\ CO - CH - C^6H^5 \end{cases}$ Pyrazolone de l'éther phénylformyl-acétique [1]

$$\begin{array}{l} COH - CH - CO^2.C^2H^5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad C^6H^5 \end{array}$$

Recristallisée dans l'alcool, elle est en petits cristaux lamelleux fondant à 195-196°, solubles dans les alcalis, difficilement solubles dans l'éther, plus facilement dans l'alcool chaud que froid. Ce corps ne donne ni bleu de pyrazol, ni dérivé isonitrosé. Il est peu soluble dans les acides, ce qui est dû à l'influence de C^6H^5 électro-négatif voisin de la fonction cétonique.

phényl-méthyl-pyrazolones.

1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone $C^6H^5Az\begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad | \\ CO - CH^2 \end{cases}$ Le mode de préparation dû à Knorr a été indiqué. Pechmann et Jenisch [2]

[1] Wislicenus, *Berichte*, tom. XX, pag. 293.
[2] *Berichte*, tom. XXV, pag. 3253.

ont décomposé l'acide phénylpyrazolone-acétique, qui est le produit de condensation de l'acide acétone-dicarbonique.

Préparation industrielle[1].— Elle est effectuée en vue de la préparation de l'antipyrine.

Dans une chaudière en fonte émaillée placée dans un bain-marie, on met :

Phénylhydrazine.................. 10 kilogr.

On amène la température à 80-90°, puis on ajoute, par portions, en agitant continuellement :

Ether acétylacétique.............. 12 kilogr.

Au début, il ne se produit pas de dégagement brusque de vapeurs, mais bientôt la température s'élève assez pour que chaque addition d'éther provoque une réaction tumultueuse; on ralentit alors pour éviter de faire déborder la masse. Lorsque tout l'éther est introduit, on maintient le bain-marie à l'ébullition jusqu'à ce qu'on voie des cristaux se former à la surface du liquide. On cesse alors de chauffer, et on abandonne le produit en évitant toute agitation ultérieure.

On obtient ainsi un amas de cristaux enchevêtrés qui, après complet refroidissement, peuvent être séparés facilement par égouttage des produits secondaires huileux, dont la formation ne peut être évitée. Le rendement est environ de 14 à 15 kilogr.

Le corps est en prismes blancs, fusibles à 127°, presque insolubles dans l'eau froide, l'éther, la ligroïne, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool.

Il se dissout dans les acides et les alcalis sans altération. Les solutions alcalines donnent avec les sels métalliques des précipités cristallins.

La 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone, traitée par le chlorure, le bromure ou l'iodure de méthyle à 100° dans un autoclave, donne un dérivé méthylé à l'azote 2 comme il sera démontré et qui constitue l'antipyrine.

[1] Je dois les détails de cette préparation industrielle à MM. Givaudan et Trouillat.

Son dérivé nitrosé est fusible à 157°, sa combinaison benzylidénique à 107°.

Avec le perchlorure de fer on observe une magnifique coloration bleue (bleu de pyrazol).

$$C^6H^5.Az\left\langle\begin{array}{l}Az = C - CH^3 \quad CH^3 - C = Az \\ \quad\quad\ \ | \qquad\qquad\qquad\ \ | \\ CO - C = = = = = = C - CO\end{array}\right\rangle Az.C^6H^5$$

Bisphénylméthylpyrazolone

Le chlorure de diazobenzène fournit le 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone-4-azobenzène ; de nombreux diazoïques ont été signalés par Rothenburg [1].

La carbo bis-1-phényl-3-méthyl-5 pyrazolone

$$C^6H^5 - Az\left\langle\begin{array}{l}CO - CH \qquad\qquad CH - CO \\ \qquad\ \ | \qquad\qquad\qquad \| \\ Az = C.CH^3 \quad CH^3 - C - Az\end{array}\right\rangle Az - C^6H^5$$
$$\begin{array}{c}|\qquad\qquad\qquad\qquad|\\ \underline{\qquad\qquad CO \qquad\qquad}\end{array}$$

est en fines aiguilles soyeuses fondant à 235° ; elle est due à l'action de $COCl^2$ sur la pyrazolone. Ce corps subit facilement la déshydratation avec transposition moléculaire.

$$C^6H^5 - Az\left\langle\begin{array}{l}CO - C \equiv C \equiv C - CO \\ \qquad\ | \qquad\qquad\qquad\ \ | \\ Az = C - CH^3 \quad CH^3 - C = Az\end{array}\right\rangle Az - C^6H^5$$

Mœllenhoff [2] a préparé des dérivés sulfonés au groupement phényle de cette pyrazolone en faisant agir SO^4H^2 concentré.

D'aprés MM. Hanriot et Bouveault [3], Bouveault [4], Burns [5], Walther [6], les dérivés imidés des nitriles β-cétoniques qui prennent naissance par l'action du sodium sur un mélange des deux nitrites

$$\begin{array}{l}R.CAz + CH^2 - CAz = R - C - CH - CAz \\ \qquad\qquad\ \ | \qquad\qquad\qquad\ \ \| \quad\ \ | \\ \qquad\qquad\ \ R \qquad\qquad\qquad AzH \ \ R'\end{array}$$

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 783.
[2] *Ibid.*, tom. XXV, pag. 1941.
[3] *Bull. Soc. Chim. de Paris* (3), tom. I, pag. 552.
[4] *Ibid.* (3), tom. IV, pag. 647 et tom. IX, pag. 375.
[5] *J. f. p. Ch.*
[6] *Ibid.*, tom. LV, pag. 137.

donnent avec la phénylhydrazine une hydrazone et un dégagement d'ammoniaque.

$$\begin{array}{l}\quad\;\; R' \\ \quad\;\; | \\ R—C—CH—CAz + H^2Az—AzH\,C^6H^5 = \\ \quad \| \\ \;\; AzH \end{array} \begin{array}{l}\qquad\quad R' \\ \qquad\quad | \\ R— C—CH— CAz \\ \qquad | \\ Az—AzH.C^6H^5 \end{array} + AzH^3$$

Ces corps s'isomérisent d'après la réaction

$$C^6H^5—AzH\diagup\begin{array}{l}Az{=}C—R' \\ \quad\;\; | \\ CAz - CHR\end{array} = C^6H^5Az\begin{array}{l}\diagup Az{=}C—R' \\ \qquad\;\; | \\ \diagdown C - CH—R \\ \quad \| \\ \quad AzH \\ \text{imido-pyrazolone}\end{array} \text{ ou } C^6H^5Az\begin{array}{l}\diagup Az{=}C—R' \\ \qquad\;\; | \\ \diagdown C = C—R \\ \quad | \\ \quad AzH^2 \\ \text{amino-pyrazol}\end{array}$$

Le dérivé ne se laisse pas diazoter, ce qui conduit à exclure le noyau pyrazolique. Il paraît se former, au contraire, un dérivé 4-isonitrosé en cristaux rouge carmin, fusibles à 195-196°

1-phényl-5-méthyl-3-pyrazolone. — Ce corps a été préparé par Lederer en oxydant l'hydroisopyrazolone obtenue par condensation du dérivé suivant sous l'influence de l'acide sulfurique :

$$\begin{array}{l}C^6H^5.Az—AzH^2 \\ \qquad\quad | \\ CH^3CH - CH^2—CO^2H\end{array}$$

L'oxydation de l'hydropyrazolone s'effectue par Fe^2Cl^6 en quantité calculée et au bain-marie. La réaction terminée, on verse le produit dans l'eau et on épuise par le chloroforme.

La substance constitue des aiguilles incolores fusibles à 167° très solubles dans le benzène, l'alcool, le chloroforme, peu solubles dans l'eau. Elle se dissout dans les alcalis, d'où CO^2 la précipite. On observe parfois la formation de cristaux instables. fusibles à 157° se transformant en aiguilles fusibles à 167° par simple contact avec ces dernières.

L'iodure de méthyle agit à 100° sur la pyrazolone en solution dans l'alcool méthylique en donnant un dérivé méthylé à l'azote (isoantipyrine fusible à 113°).

1-méthyl-3-phényl-pyrazolone — Obtenu par Rothenburg, en

faisant agir à 100° l'iodure de méthyle sur la 3-phényl-5-pyrazolone, ce corps ne paraît pas avoir été préparé par l'auteur, dans un état absolu de pureté.

Néanmoins, il semble fondre à 207°. Il donne une combinaison isonitrosée rouge cristallisant bien et formant un sel d'argent jaune.

4-Méthyl-3-phényl-5-pyrazolone $H.Az\langle \begin{matrix} Az = C - C^6H^5 \\ | \\ CO - {}^4CH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$

Rothenburg[1] a décrit un corps fondant à 138°, préparé en faisant agir l'iodure de méthyle sur une solution alcaline méthylalcoolique de 3-phénylpyrazolone. Il n'a pu obtenir ainsi que quelques cristaux, auxquels il attribue la formule précédente.

L'o-crésylhydrazine, la p-crésylhydrazine, la β-naphtylhydrazine ont donné à Knorr[2] avec l'éther acétylacétique les dérivés pyrazoloniques correspondants.

La 1-xylyl-3-méthyl-5-pyrazolone (Klauber)[3] est en aiguilles blanches fusibles à 159°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, solubles dans les alcalis et les carbonates alcalins. La substance se colore en rouge violacé par Fe^2Cl^6 et réduit la liqueur de Fehling.

3.4.4.-Triméthylpyrazolone[4] $HAz\langle \begin{matrix} Az = C - CH^3 \\ | \\ CO - C(CH^3)^2 \end{matrix}$

Elle dérive de l'éther diméthylacétique et de l'hydrate d'hydrazine. Cristallisée dans l'alcool, la substance fond à 269°. Elle est assez facilement soluble. Ce dérivé a peu de tendance à réagir.

La solution ammoniacale de nitrate d'argent ne donne pas de précipité. Les sels de diazoïque fournissent un azoïque rouge très facilement décomposable.

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LII, pag. 23.
[2] *Berichte*, tom. XVII, pag. 546.
[3] *Mon. f. Chem.* tom. XII, pag. 211-221.
[4] Rothenburg, *J. f. p. Ch.*, tom. LII, pag. 23.

La benzaldéhyde ne se condense pas à 200°. L'iodure de méthyle ne paraît pas réagir non plus. Cependant le produit s'unit, à l'ébullition, à l'anhydride acétique. Le dérivé 1-acétyle redissous dans l'alcool fond à 168°. Le permanganate de potassium transforme les trois méthyles en trois carboxyles. La nature du produit obtenu n'a d'ailleurs pas été déterminée.

3-méthyl-4-triméthylène-pyrazolone[1]

$$HAz\left\langle\begin{array}{l}Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\quad | \\ CO - C\left\langle\begin{array}{l}CH^2 \\ | \\ CH^2\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Elle se forme en partant de l'hydrate d'hydrazine et de l'éther acétyltriméthylène-carbonique. La réaction est lente. La substance se dissout facilement dans les divers solvants, cristallise dans l'alcool en tablettes fondant à 197°

1-Phényl-3-4-diméthyl-5-pyrazolone[2]

$$C^6H^5-Az\left\langle\begin{array}{l}Az = C-CH^3 \\ \quad\quad\quad | \\ CO - C\left\langle\begin{array}{l}H \\ CH^3\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Produit de condensation de l'éther méthylacétylacétique et de la phénylhydrazine au bain d'huile à 140°. La masse encore chaude est versée dans l'éther. La pyrazolone se sépare de celui-ci en poudre cristalline. Lavée à l'éther, elle fond à 127-132°.

Ce corps isomère avec l'antipyrine ressemble à la phénylméthylpyrazolone. Il se conduit comme un acide et une base, donne lorsqu'on le chauffe avec l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique à 100° une antipyrine fusible à 84°.

Un excès de phénylhydrazine ne donne pas de dérivé azoïque comme avec la méthylphénylpyrazolone.

L'acide nitreux détermine le départ de deux hydrogènes dans la molécule et la combinaison des deux radicaux restants.

$$C^6H^5-Az\left\langle\begin{array}{l}Az = C-CH^3 \\ \quad\quad\quad | \\ CO-C \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad CH^3\end{array}\right. \quad\text{———}\quad \left.\begin{array}{l}CH^3-C = Az \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; C-CO \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad CH^3\end{array}\right\rangle Az-C^6H^5$$

[1] Rothenburg, *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43.

[2] Knorr et Blank, *Berichte*, tom. XVII, pag. 249, *Referate*, tom. XX, pag. 261.

Ce nouveau produit est une huile qui se solidifie, et, après cristallisations répétées dans l'acide acétique glacial, fond à 164°.

1-Phényl-3. 4-diméthyl-5-pyrazolone. — Insoluble dans l'eau, les alcalis, les acides, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Mais l'eau la précipite de cette solution sulfurique sans changement. Elle ne distille pas sans décomposition.

1-Phényl-3-méthyl-4-éthyl-5-pyrazolone. — Elle provient de l'éther éthylacétylacétique. Recristallisée dans l'éther, elle fond à 108°. Elle se dissout facilement dans le chloroforme, l'alcool, le benzol, plus difficilement dans l'éther et la ligroïne. Elle cristallise dans l'eau chaude avec une molécule d'eau de cristallisation, en belles aiguilles qui perdent leur eau à 80°. Elle s'effleurit lentement sur l'acide sulfurique et se transforme en une huile qui constitue la pyrazolone anhydre.

Méthoxy et éthoxy-phényl-méthylpyrazols. — Comme il a été indiqué, les pyrazolones agissent sous leur forme tautomère phénolique. Les deux corps suivants sont les éthers de ce phénol et représentent précisément les isomères des diméthylphényl et méthyléthylphénylpyrazolones.

1-phényl-3-méthyl-5-méthoxypyrazol. — En faisant réagir le chlorocarbonate de méthyle sur la pyrazolone commerciale, Himmelbauer[1] a préparé l'éther :

$$
\begin{array}{lll}
 & \diagup CO & - \ CH \\
C^6H^5 - Az & & \ \ \ \| \\
 & \diagdown Az & - \ C - CH^3 \\
 & \ \ | & \\
 & CO^2CH^3 &
\end{array}
$$

Ce dernier, chauffé graduellement à 180-200°, perd CO^2 en donnant d'une part de l'antipyrine, d'autre part l'isomère 1-phényl-3-méthyl-5-méthoxypyrazol

$$
\begin{array}{lll}
 & \diagup Az & = \ C - CH^3 \\
C^6H^5 - Az & & \ \ \ | \\
 & \diagdown C & = \ CH \\
 & \ \ | & \\
 & OCH^3 &
\end{array}
$$

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LIV, pag. 177.

Ce dernier corps se produit surtout, si on opère à la pression ordinaire. C'est l'antipyrine qui prédomine sous pression réduite. La séparation se fait en entraînant l'éther par un violent courant de vapeur d'eau. Ce corps paraît identique à celui que Knorr a obtenu dans l'action de l'acétylacétate de méthyle sur la phénylhydrazine en solution acide.

1-phényl-3-méthyl-5-éthoxypyrazol. — La phénylhydrazone [1] de l'éther acétylacétique, déshydratée par le chlorure d'acétyle, donne un pyrazol éthoxylé.

$$\begin{array}{l} CH^3 - C - CH^2 - CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\; Az - AzH - C^6H^5 \end{array} = H^2O + C^6H^5Az\begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \qquad\quad\; | \\ C = CH \\ | \\ O.C^2H^5 \end{cases}$$

L'éthoxyméthylphénylpyrazol est en prismes hexagonaux aciculaires fusibles à 68-68°.5, solubles dans l'alccol, la ligroïne, insolubles dans l'eau. La potasse alcoolique le transforme en 1-phényl-3-méthyl-5-oxypyrazol en aiguilles jaune orange fusibles à 196-198°, solubles dans les solvants organiques. Les alcalis caustiques et carbonatés donnent des sels incristallisables.

INDAZOLONE $\quad C^6H^4 \begin{cases} C - CO \\ \| \\ - AzH \end{cases} AzH$

C'est l'amide interne ou lactone de l'acide o.-hydrazine-benzoïque, Il suffit de chauffer ce dernier à 220-225° dans un courant de CO^2.

Il convient de signaler l'existence d'une dipyrazolone indiquée par Rothenburg [2], qui peut être rapportée aux indazolones hydrurées au noyau benzénique. C'est l'hexahydro-benzo-3-4-pyrazolone. Ce corps a été préparé par l'auteur en faisant bouillir l'éther succinyl-succinique en solution alcoolique avec l'hydrate d'hydrazine.

[1] Walcker; *Am. chem. Journ.*, tom. XVI, pag. 420.
[2] *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43.

Par refroidissement il se produit une poudre grenue jaune répondant à la formule :

```
          CH²  CO
         / \  /  \
Az = C   HC      AzH
|     |   |       |
HAz   CH  C   =  Az
  \  /  \ /
   CO    CH²
```

Ce corps cristallise dans l'acide sulfurique étendu en aiguilles fusibles à 256-257°.

Chauffé avec de l'aldéhyde benzoïque, il donne naissance à une molécule d'eau, et deux atomes d'hydrogène sont remplacés dans la molécule par $(CH—C^6H^5)''$. Rothenburg pense que ce sont les deux atomes des deux groupes CH qui sont ainsi enlevés.

Le même corps, sous l'influence de l'iodure de méthyle, peut fixer $2\ (CH^3)'$. Le corps diméthylé formé fond à 250°. Il donne aussi avec les chlorures d'acides des dérivés acidylés aux deux azotes imidés. Le dérivé diacétylé fond au delà de 150°.

Antipyrines ou pyrazolones méthylées en 2.

1-5 diphényl-2. méthyl-3-pyrazolone

```
              CH³
              |
             Az — CO
            /      |
C⁶H⁵ — Az          |
            \      |
             C  =  CH
             |
             C⁶H⁵
```

Knorr et Duden ont méthylé la 1.5-diphényl-3 pyrazolone.

La base méthylée fond à 139°, cristallise dans l'eau. Elle se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude, l'alcool, le chloroforme. Elle est plus basique que la diphénylpyrazolone, aussi se dissout-elle dans les acides minéraux étendus.

Le picrate cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 180-181°. La solution de la base dans l'acide sulfurique concentré se colore en rouge cerise par le bichromate de potasse.

1.3.diphényl-2.méthyl-5 pyrazolone $C^6H^5—Az\begin{cases} Az(CH^3) — C — C^6H^5 \\ CO — CH \end{cases}$ (C = CH)

Elle est analogue à l'antipyrine (Knorr et Klotz[1]), fond à 150, se dissout difficilement dans l'eau bouillante, d'où elle recristallise par refroidissement. Elle est facilement soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial, difficilement dans la ligroïne et dans l'éther. Le chlorhydrate s'obtient en belles aiguilles brillantes lorsqu'on verse la solution de la base dans un excès d'acide chlorhydrique chaud. Le sel se dissocie par l'eau.

Le ferrocyanure $(C^{16}H^{14}Az^2O)^2H^4Fe(CAz)^6$ est un précipité blanc, se décomposant à 280°.

Le picrate, en prismes jaunes, fond à 150°, se décompose vers 220° avec formation de gaz.

1-Phényl-2 5-diméthyl 3-pyrazolone[2]. $C^6H^5Az\begin{cases} Az(CH^3) — CO \\ C(CH^3) = CH \end{cases}$ —

Elle forme de grands cristaux jaunes très solubles dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le benzène, le toluène, peu solubles dans l'éther et qui fondent à 113°.

Le chloroplatinate est en cristaux orangé fusibles à 192°, plus solubles dans l'eau que le sel correspondant d'antipyrine. Le picrate forme des aiguilles jaune clair fusibles à 168°. Le ferrocyanure est un précipité blanc cristallisé. Le salicylate est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

En solution aqueuse, cette isoantipyrine se colore en rouge foncé par Fe^2Cl^6. L'acide azoteux donne un dérivé vert émeraude qui cristallise en aiguilles vert mousse fusibles à 155°. L'acide nitrique

[1] *Berichte*, tom. XX, pag. 2549.
[2] Lederer ; *J. f. p. C.* (2), tom. XLV, pag. 83.

donne à basse température un dérivé nitrique qui fond à 210°. L'aldéhyde benzoïque ne paraît pas se combiner,

La différence entre ce corps et l'antipyrine réside dans les points de fusion du picrate et du dérivé nitrosé et la teinte plus ou moins bleue de ce dernier.

1-phényl-2-3-diméthyl-5 pyrazolone. Antipyrine de Knorr.

```
              CH³
              |
             Az — C — CH³
C⁶H⁵Az<          ||
             CO — CH
```

Préparation industrielle[1]. — Dans un autoclave émaillé on introduit :

Méthylphénylpyrazolone	10	kilog.
Méthylène	10	—
Bromure de méthyle	6	—

L'appareil, fermé, est chauffé à 130-135°, température qu'on maintient 6 heures ; la pression s'élève peu à peu pour arriver à la fin à 38-40 kilogr. On cesse de chauffer, et, lorsque la température est tombée à 90-100°, on envoie, par une tubulure munie d'un robinet, les vapeurs dans un serpentin bien refroidi, de façon à récupérer autant que possible le méthylène et l'excès de bromure. Le résidu est introduit dans l'appareil à extraction. Celui-ci se compose d'une chaudière émaillée, montée sur un bain-marie, et fermée par un couvercle en cuivre joignant parfaitement. Ce couvercle porte une tubulure centrale munie d'un presse-étoupe par lequel passe l'arbre d'un agitateur ; trois autres tubulures permettent, au moyen d'un jeu de robinets : 1° l'introduction ou le départ d'air comprimé ou des réactifs ; 2° la communication avec un réfrigérant ascendant ; 3° enfin le passage d'un tube en cuivre descendant jusqu'à une certaine distance du fond de la chaudière et la reliant à l'appareil voisin, simple appareil distillatoire.

Le bromhydrate est traité par un excès de lessive de soude con-

[1] Je dois encore à MM. Givaudan et Trouillat les détails techniques de cette préparation.

centrée. Puis, on ajoute 15 kilogr. de benzine pure, qui est portée à l'ébullition en agitant constamment ; on cesse alors de chauffer sans arrêter l'agitation durant quelques minutes. Par le repos, le liquide se sépare en plusieurs couches. On interrompt la communication avec le réfrigérant ascendant, et, sous l'influence d'un courant d'air comprimé, la benzine chargée de base est chassée dans l'appareil à distiller, qu'on met immédiatement en marche.

Après avoir rétabli les robinets dans leur position initiale, on laisse échapper l'air comprimé. Le résidu est repris avec 15 kilogr. de benzine; ces entraînements sont continués jusqu'à ce qu'un essai montre que toute la base a été séparée. Il reste finalement dans l'appa eil une solution alcaline de bromure de sodium surmontée d'une faible couche de benzine, qu'on décante, et qui sera employée pour l'opération suivante. Le bromure servira par un traitement convenable à régénérer du bromure de méthyle.

L'appareil à distiller fournit comme résidu l'antipyrine brute ; on la débarrasse de la benzine qu'elle retient encore par un séjour convenable à l'étuve. La benzine récupérée rentre en fabrication.

Le meilleur moyen de purification de l'antipyrine brute obtenue consiste à la distiller sous pression très réduite. On emploie pour cela un appareil en cuivre doublé d'argent, dont le réfrigérant doit être maintenu à 115° pour éviter les obstructions. Il passe d'abord des huiles très colorées. Lorsque le liquide coule incolore, on change le récipient par une simple manœuvre de robinets, et, quand, à la fin de la distillation, le liquide commence à se colorer de nouveau, on le dirige dans un troisième condenseur.

On obtient donc : *a* — Des huiles colorées contenant une certaine quantité de base.

b. — De l'antipyrine presque pure se prenant par refroidissement en une masse cristalline compacte, sonore, légèrement colorée.

c. — Un produit plus coloré, un peu huileux, qu'on traite comme *a*, ou qu'on distille à nouveau suivant sa richesse en base.

d. — Un très faible résidu qui reste dans la cornue et qu'on rejette.

Le produit *b* est purifié par deux cristallisations dans la benzine; on l'essore et le sèche à l'étuve.

Les huiles *a* sont reprises par l'eau qui dissout la base ; la solution séparée par décantation et concentrée sert à préparer la lessive destinée à l'extraction.

Le rendement moyen est de 85 % du poids de la méthylphénylpyrazolone mise en œuvre. On peut employer à la méthylation le chlorure, le bromure, l'iodure ou le sulfate de méthyle. L'iodure donne les meilleurs résultats.

L'antipyrine est en lamelles incolores, brillantes ou en gros cristaux clinorhombiques aplatis[1]. Elle fond à 113°; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène, le chloroforme, très peu soluble dans l'éther et la ligroïne. C'est une base assez forte qui se dissout dans presque tous les acides minéraux. Le chloroplatinate forme de petites aiguilles jaunes fondant à 200° en se décomposant. Le picrate cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 188°. Le ferrocyanure $(C^{11}H^{12}Az^2O)^2Fe(CAz)^6H^4$ cristallise bien.

L'acide chlorhydrique concentré à 180°, en tube scellé, est sans action sur l'antipyrine; mais à 200° il se forme un produit résineux, de la méthylamine et de l'aniline. La potasse en fusion produit le même dédoublement. Une molécule de brome se fixe sur l'antipyrine en donnant un produit d'addition qui, par ébullition avec l'eau, laisse un dérivé de substitution monobromé de l'antipyrine.

Avec l'acide nitrique concentré, il se produit un mélange de nitro et de nitrosoantipyrine. Cependant, si à une solution sulfurique d'antipyrine on ajoute goutte à goutte et à froid de l'acide azotique à 1,35, on obtient un corps cristallisé jaune paille qui, d'après Jandrier[2], est la nitroantipyrine soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Elle brunit à 248° et fond à 260°.

Le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique transforment l'antipyrine en un dérivé nitrosé vert, qui cristallise facilement et se dissout dans les alcalis. Ce corps réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique fournit l'amidoantipyrine[3], fusible à 109°. Le chlorhydrate

[1] Fluckiger; *Zeitsch. f. kryst. Min.*, tom. X, pag. 266.

[2] *C. R.*, tom. CXIV, pag. 303.

[3] Knorr et Geuther; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXCIII, pag. 55.

de l'amidoantipyrine $C^{11}H^{13}Az^3O,HCl$ fond à 231° en se décomposant. Le sulfate $C^{11}H^{13}Az^2O,SO^4H^2$ est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 215°.

Le dérivé[1] benzylidénique

$$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l}Az(CH^3)—C—CH^3\\ \qquad\qquad\ \ \|\\ CO—C—Az=CH—C^6H^5\end{array}\right.$$

est en lamelles de point de fusion 173°.

Les produits de condensation des aldéhydes salicylique et m.-oxybenzoïque fondent respectivement à 194 et 213°. Les cristaux lamellaires jaunes provenant de l'aldéhyde cinnamique fondent à 160°.

L'acide acétique donne le dérivé acétylé à AzH^2, qui fond à 197°, le dérivé formylé fond à 189°.

Avec l'isocyanate de potassium il se forme une urée :

$$C^{11}H^{11}Az^2O—AzH—CO—AzH^2, \text{ fusible à } 245°$$

L'azotite de sodium en solution chlorhydrique fournit un diazoïque $C^{11}H^{11}Az^2O — Az = AzCl$, qui produit avec les phénols des matières colorantes.

Chauffée avec un fort excès de poudre de zinc, l'antipyrine[2] se décompose à la distillation en benzène, en une base bouillant vers 80-90°, en aniline et en un produit bouillant à 300°.

En réduisant l'antipyrine en solution benzénique par le sodium en présence de CO^2 sec, Bruhl[3] avait cru préparer un alcool de l'antipyrine. Depuis lors, Knorr et Taufkirch ont reconnu qu'il se formait ainsi de la β-méthylamidocrotonanilide.

$$\begin{array}{l}CH^3 — C = CH — CO.AzH.C^6H^5\\ \qquad\ \ |\\ \qquad AzH.CH^3\end{array}$$

Il se produit d'une façon intermédiaire un corps très instable

[1] Knorr et Stolz: *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXCIII, pag. 58.
[2] *Bull. Soc. chim. de Paris*, tom. XV, pag. 520.
[3] *Berichte*, tom. XXV, pag. 395 et 1869.

$$\begin{array}{l} C^6H^5.Az\diagup^{CO-CH} \\ \quad | \qquad\qquad \| \\ Na.CO^2 \quad Az-C-CH^3 \\ \qquad\quad \diagup\diagdown \\ \quad Na.CO^2 \quad CH^3 \end{array}$$

qui perd, au contact de l'eau, du bicarbonate de sodium.

$$\begin{array}{l} C^6H^5.Az\diagup^{CO-CH} \\ \quad | \qquad\qquad \| \\ CO^2Na\ Az-C-CH^3 \\ \qquad \diagup\diagdown \\ \quad CO^2Na\ CH^3 \end{array} + 2H^2O = 2CO^3NaH + C^6H^5.AzH\diagup^{CO-CH} \begin{array}{l} \qquad \| \\ HAz-C-CH^3 \\ \ | \\ CH^3 \end{array}$$

Les aldéhydes se combinent également à l'antipyrine pour donner soit des produits d'addition (Marcourt, Patein, Behal et Choay), soit des produits de condensation avec élimination d'eau (Knorr, Schuftan).

Marcourt, Stolz[1] et Pellizari[2] ont étudié la combinaison de l'antipyrine et de la formaldéhyde.

D'après le premier, il se formerait le corps :

$$\left(\begin{array}{l} \qquad\qquad CH^3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad \diagup Az-C-CH^3 \\ C^6H^5Az \qquad\quad \| \\ \qquad\quad \diagdown CO-CH \end{array} \right) CH^2O$$

dont la constitution n'est pas encore bien établie. Il fond à 142°, ne se dissout pas dans l'eau froide, très peu dans l'eau bouillante ; il est tout à fait insoluble dans l'éther et le benzène. Cette formopyrine se dissout facilement dans les acides.

Le chlorhydrate, le sulfate neutre, le sulfate acide et le phosphate ont été décrits par l'auteur.

L'antipyrine se combine à l'hydrate de chloral (Reuter, Behal et Choay[3]).

[1] *Berichte*, tom. XXIX, pag. 1826.
[2] *Gaz. chim. ital.*, tom. XIX, pag. 413.
[3] *Journal de pharmacie et de chimie* (5), tom. XXI, pag. 539.

La combinaison peut s'effectuer dans la proportion d'une molécule de chloral avec une molécule d'antipyrine, ou de deux molécules du premier corps avec une molécule du second.

Le monochloral antipyrine a été utilisé en thérapeutique sous le nom d'hypnal.

Les propriétés du noyau antipyrine n'étant pas atteintes lors de la combinaison, Behal et Choay représentent les produits obtenus par les formules :

```
                                                    HO
            CO — CH                                 |  CO — CH
C6H5-Az<         ||                     C6H5 — Az<         ||
            Az — C — CH3                        /    Az — C — CH3
    CH3 /  |  \ OH                             /    /  |  \
           |                         HO-C-H   HO   |   CH3
           C = H                        |          HCOH
           |   OH                      CCl3          |
          CCl3 ;                                    CCl3
```

Il est vraisemblable, en effet, que le chloral électronégatif est fixé sur l'atome d'azote qui renferme le méthyle, c'est-à-dire sur l'azote basique dans la combinaison mono.

Celle-ci, chauffée un peu au-dessus de son point de fusion, perd une molécule d'eau et donne par déshydratation le déhydrochloral-antipyrine étudié par Reuter.

Les combinaisons avec d'autres aldéhydes ont été décrites par Knorr[1], par Schuftan[2] et par Pateiu[3].

Ce dernier a montré qu'il peut se former, avec la formaldéhyde et le chloral de simples produits d'addition qui, soumis à l'action de la chaleur, fondent d'abord, puis perdent de l'eau et fondent de nouveau à une température plus élevée.

On obtient alors les produits de Knorr et de Schuftan de la formule générale :

```
              CH3                            CH3
              |                              |
           Az — C — CH3      CH3 — C — Az
C6H5-Az<         ||                  ||        > AzC6H5   ;
           CO — C —— CH —— C — CO
                                  |
                                  R
```

[1] *Berichte*, tom. XVII, pag. 2040 et *An. der Chem.*, tom. CCXXXVIII, pag. 214.
[2] *Ibid.*, tom. XXVIII, pag. 1180.
[3] *Bul. Soc. chim. de Paris*, tom. XVIII, pag. 1022.

L'éthylénebisantipyrine cristallisée dans l'alcool fond à 153°.

La benzylidénebisantipyrine fond à 201°.

La méthylène-bisantipyrine se produit par déshydratation au moyen de $ZnCl^2$ de l'aldéhyde formique et de l'antipyrine. Elle se forme aussi par décomposition du dérivé benzylidénique (déplacement de l'aldéhyde benzoïque par le formal). Ce dérivé méthylénique fond à 177°.

Le perchlorure de fer donne avec l'antipyrine une coloration rouge intense. Cette réaction permet de déceler $\frac{1}{100.000}$ d'antipyrine.

Patein[1] a étudié, en collaboration avec Dufau[2], l'action des phénols sur l'antipyrine. Les combinaisons s'effectuent en général sans élimination d'eau. Les auteurs pensent que c'est par l'atome d'azote 2 que se fait l'union avec l'oxhydrile phénolique.

En effet, en faisant agir la monométhylphénylpyrazolone sur les mêmes phénols, ils ont constaté que la réaction n'avait pas lieu. Or, les deux pyrazolones diffèrent entre elles seulement par l'azote 2, qui est différemment lié :

$$C^6H^5 - Az\begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ CO - CH^2 \end{cases} \qquad C^6H^5 - Az\begin{cases} \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{Az}} - C - CH^3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ CO - CH \end{cases}$$

Patein tire de son étude les conclusions suivantes : les phénols monoatomiques se combinent molécule à molécule avec l'antipyrine (phénol, naphtol, etc.).

Parmi les phénols diatomiques, les diphénols ortho et para se combinent dans les proportions de deux molécules d'antipyrine pour une molécule de phénol (hydroquinone, protocatéchine). Les diphénols méta (résorcine, orcine) ne se combinent que molécule à molécule.

Les acides phénols (acide salicylique) se combinent dans les proportions d'une molécule d'antipyrine pour une molécule d'acide.

[1] *Bul. Soc. chim. Paris*, tom. XVII, pag. 314.

[2] *C. R.*, tom. CXXI, pag. 532 et *Bul. Soc. chim. de Paris*, tom. XV, pag. 172, 609, 846 et 1048.

L'union doit se faire par la fonction phénolique puisque l'acide anisique $CH^3O—C^6H^4—CO^2H$ n'agit pas, alors que l'acide p. oxybenzoïque se combine dans les proportions sus-indiquées.

Cependant M. Descomps[1] a préparé des corps analogues au moyen des acides amino-benzoïques et de l'antipyrine.

Les phénols triatomiques (pyrogallol, phloroglucine) se combinent molécule à molécule.

Pseudoiodométhylate d'antipyrine. — Il se présente en cristaux clinorhombiques fusibles à 130°. Avec les alcalis il repasse à l'état d'antipyrine.

Pseudoiodéthylate d'antipyrine. — Indépendamment du procédé ordinaire, il peut être préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le phénylméthyléthoxypyrazol.

Il fond à 113-116°.

Cependant le corps qui provient du dernier mode opératoire offre avec le pseudoiodéthylate de l'antipyrine quelques différences cristallographiques.

Isoantipyrine, 1-phényl-2-3-diméthyl-pyrazolone

```
               CO — CH
              /      ||
C⁶H⁵ — Az <          
              \      |
               Az — C — CH³
               |
               CH³
```

Elle a été obtenue en oxydant la phénylméthylpyrazolidone correspondante par Fe^2Cl^6. Elle fond à 113°, est très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et forme des cristaux jaunes.

Ce corps est toxique

```
                                    C²H⁵
                                    |
                                   Az — C — CH³
                                  /     ||
**Homoantipyrine** C⁶H⁵ — Az <           
                                  \     |
                                   CO — CH
```

Ce corps fournit un pseudoiodométhylate qui se dédouble à 114-115° en iodure de méthyle et homoantipyrine.

[1] Thèse de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier, 1896.

Pyrazolidones.

Ces corps sont aux pyrazolidines ce que les pyrazolones sont aux pyrazolines.

Deux modes de préparation ont été indiqués :

1° Action des hydrazines sur les éthers β-halogénés. La réaction peut se produire de deux façons.

$$RAzH\left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \quad CO^2H \\ + \qquad\quad | \\ BrCH - CH^2 \\ \;| \\ R' \end{array}\right. = RAz\left\langle \begin{array}{l} AzH - CO \\ \qquad\quad\;\; | \\ CH \;-\; CH^2 \\ | \\ R' \end{array}\right. + HBr + H^2O$$

$$RAzH\left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \; CHBr - R' \\ + \qquad | \\ CO^2H - CH^2 \end{array}\right. = RAz\left\langle \begin{array}{l} AzH - CH - R' \\ \qquad\quad\; | \\ CO \;-\; CH^2 \end{array}\right. + HBr + H^2O$$

2° Condensation des hydrazines et des acides β-éthyléniques

$$R - AzH\left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \; CH - R' \\ + \qquad \| \\ CO^2H - CH \end{array}\right. = RAz\left\langle \begin{array}{l} AzH - CH - R' \\ \qquad\quad\; | \\ CO - \;\; CH^2 \end{array}\right. + H^2O$$

ici encore la réaction peut s'effectuer en sens inverse.

La constitution des produits formés est par cela même douteuse. Le plus souvent même, deux dérivés prennent naissance. Les pyrazolidones se laissent réduire en pyrazolines par le sodium et l'alcool. Les agents d'oxydation les transforment en pyrazolones par enlèvement de H^2.

Phénylpyrazolidone. — L'action de l'acide acrylique sur la phénylhydrazine donne une huile bouillant à 299-361° qui cristallise dans la benzine et fond alors à 119-121° (Rothenburg [1]).

Un corps analogue a été préparé par Harries et Loth [2] en nitrosant le dérivé de l'aniline qui provient de l'acide β-iodopropionique. Le produit nitrosé, réduit, se transforme en hydrazine qui se con-

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2974.

[2] *Ibid.*, tom. XXIX, pag. 513

dense ensuite en présence d'alcool méthylique sodé. Malheureusement, à l'analyse, le corps n'a pas donné de bons résultats.

Le composé de Rothenburg par oxydation ménagée produit de la 1-phényl-pyrazolone.

Contrairement à l'assertion de Stolz, qui l'a considérée comme la 3-pyrazolone, elle est précipitée par l'azotate d'argent ammoniacal (Harries et Loth).

Son chlorhydrate $C^9H^{10}AzO^2,HCl$ est en paillettes nacrées fusibles à 163°. Le dérivé acétylé à l'azote (1) se dissout dans la ligroïne et les acides minéraux. Il fond à 111°.

Par l'action de l'éther β-iodopropionique sur la formylphénylhydrazine en solution dans le xylol, ou de l'acide acrylique sur l'hydrazine phénylée dissoute dans le toluène, Stolz aurait préparé un corps fondant à 78°, soluble dans la plupart des dissolvants, sauf l'eau et la ligroïne. Il se dissout aussi dans les acides mais non dans les alcalis. L'oxydation par Fe^2Cl^6 le transformerait en 1-phényl-5-pyrazolone; avec un excès de l'agent d'oxydation apparaît le bleu de pyrazolone.

Les produits de Rothenburg et de Stolz sont très nettement différents par leur point de fusion, et tous deux donnent à l'oxydation une pyrazolone. La constitution n'en est donc pas établie.

1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolidone [1] $C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l}AzH-CH-CH^3\\ \qquad\quad\;|\\ CO-CH^2\end{array}\right.$

C'est le dérivé phénylhydrazinique de l'acide crotonique. Le pentasulfure de phosphore la réduit en 1-phényl-3-méthylpyrazoline, ainsi que le sodium et l'alcool (Tafel).

Le dérivé acétylé en 2 se dissout dans l'eau et fond à 126°, le dérivé benzoylé est fusible à 162°. La base a des propriétés réductrices énergiques. Elle se laisse iodométhyler à 130°.

Par l'acide nitreux se produit une nitrosamine fondant à 54-55°. L'acide sulfurique dissout ce composé en l'oxydant. C'est le 1-phényl-3-méthyl-4-nitrosopyrazolone qui se forme.

[1] Knorr et Duden ; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 102.

1 phényl-5-méthyl-3-pyrazolidone $C^6H^5.Az\langle\begin{smallmatrix} AzH - CO \\ | \\ C - CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{smallmatrix}$

Elle se présente, d'après Lederer[1], sous deux formes, l'une stable en aiguilles rougeâtres transparentes, l'autre instable en lamelles incolores se décomposant rapidement. Toutes deux se forment en chauffant à 100° l'acide β-hydrazine-butyrique avec SO^4H^2 concentré.

Le pyrazolidone est très soluble dans le chloroforme, l'alcool chaud, la benzine bouillante. Cristallisée, elle fond à 127°, sa solution se colore en rose au contact de l'air. Elle se dissout dans les alcalis, mais l'anhydride carbonique la précipite de cette solution.

Elle réduit le nitrate d'argent, devient rouge cramoisi par l'azotate de sodium. L'oxydation ménagée lui fait perdre H^2. Son dérivé acétylé à l'azote (2) fond à 79°.

1-Phényl-3-3-diméthyl-5-pyrazolidone. — C'est le produit de condensation de l'acide diméthylacrylique et de la phénylhydrazine Sa constitution est établie par ce fait que la baryte en solution bouillante l'hydrolyse et produit l'acide phényl-azo-isovalérianique

$$(CH^3)^2 = \underset{\substack{| \\ CH^2 - CO^2H}}{C} - Az = Az\,C^6H^5$$

La base fond à 174-175°. Le dérivé acétylé en 2 fond à 104-105°. Le dérivé 2-nitrosé est jaune, se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine. L'iodure de méthyle produit la 1-phényl-2.méthyl-3-3 diméthyl-5 pyrazolidone, huile épaisse dont le chlorhydrate $C^{12}H^{16}Az^2O.HCl$ cristallise en aiguilles groupées en rosettes.

PYRAZOLOLIDONES $R - Az\langle\begin{smallmatrix} AzH - CO \\ | \\ CO - CH^2 \end{smallmatrix}$

[1] *J. f. p. Ch.* (2), tom. XLV, pag. 83.

On peut considérer ces produits comme des oxypyrazolidones ou simplement des hydrazides à chaîne fermée de l'acide malonique.

C'est là en réalité leur mode de formation :

$$C^6H^5.AzH\diagup\begin{matrix}AzH - CO \\ \quad | \\ HO^2C - CH^2\end{matrix} = H^2O + C^6H^5.Az\begin{matrix}\diagup AzH - CO \\ \quad | \\ \diagdown CO - CH^2\end{matrix}$$

Les réactions caractéristiques de ces corps sont dues :

1° A leur fonction acide, due au voisinage de CH^2 et de deux carbonyles.

2° A la facilité avec laquelle ils s'hydrolysent en régénérant l'hydrazine et l'acide malonique.

3° Aux produits de condensation qu'ils fournissent avec les aldéhydes, l'acide azoteux, les chlorures de diazoïques, grâce à la présence du groupe CH^2.

Pyrazololidone $HAz\begin{matrix}\diagup AzH - CO \\ \quad | \\ \diagdown CO - CH^2\end{matrix}$

On peut concevoir pour ce corps deux formes tautomères[1] :

$$HAz\begin{matrix}\diagup AzH - COH \\ \quad \| \\ \diagdown CO - CH\end{matrix} \quad \text{et} \quad Az\begin{matrix}\diagup AzH - COH \\ \quad \| \\ \diagdown\!\!\diagdown COH - CH\end{matrix}$$

Cependant, comme avec les alcalis il ne donne qu'un dérivé monométallique, il paraît agir seulement sous la forme monophénolique.

Le chlorure ferrique colore la solution aqueuse de la base en violet. Le permanganate de potassium, les acides, les alcalis, la décomposent. Avec les deux derniers réactifs il y a mise en liberté d'hydrazine. La benzaldéhyde, l'acide azoteux, le chlorure de diazobenzène, permettent de remplacer H^2 au carbone 4 par $(C^6H^5CH)''$, $(AzOH)''$ ou $(Az\text{-}AzHC^6H^5)''$.

1-phényl-pyrazololidone[2] $C^6H^5Az\begin{matrix}\diagup AzH - CO \\ \quad | \\ \diagdown CO - CH^2\end{matrix}$ La phénylhydra-

[1] Rothenburg; *J. f. p. Ch.*, tom. LI, pag. 43.
[2] Michaelis et Burmeister; *Berichte*, tom. XXIV, pag. 1800 et tom. XXV pag. 1502.

zide de l'éther malonique se dissout à froid dans la potasse. La solution, traitée par un acide, abandonne la 1-phényl-3-5-pyrazololidone.

Elle constitue des lamelles incolores fondant à 192°, réduisant la liqueur de Fehling après une longue chauffe. Ce corps a des réactions nettement acides. Son sel ammoniacal cristallise dans l'alcool et fond à 165°. Le sel de plomb est floconneux, amorphe. Les sels d'argent et de cuivre se réduisent en solution. Le 1-phényl-4-isopropylène-3-5-pyrazololidone provenant de l'acétone fond à 164°. Une molécule de phénylhydrazine détermine l'ouverture de la chaîne cyclique en produisant la malonyldihydrazide en aiguilles blanches fusibles à 165°.

Ascher[1] a décrit de nombreux dérivés de la 1-phényl-pyrazololidone.

ACIDES PYRAZOL-CARBONIQUES

On conçoit aisément qu'aux méthylpyrazols correspondent des acides provenant de l'oxydation des radicaux CH^3. Les modes de formation de ces corps sont :

1° Oxydation des pyrazols méthylés par le permanganate de potassium en solution alcaline.

2° Les chlorures de diazoique agissent sur les éthers β-diacétoniques contenant le radical $COCH^3$ avec élimination d'acide chlorhydrique et d'acide acétique :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CO-CH^3 \\
\quad AzCl \;\; | \\
\quad // \qquad CH-CO^2C^2H^5 \\
C^6H^5Az \quad + \quad | \\
\qquad\qquad\quad CO-CH^2 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad C^6H^5
\end{array}
= HCl + CH^3CO^2H + C^6H^5Az\begin{array}{l} \diagup Az=C-CO^2C^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown C=CH \\ \quad | \\ \quad C^6H^5 \end{array}
$$

3° L'éther diazoacétique se condense avec les acides bibromés (1-2) d'après l'équation :

$$
Az\begin{array}{l} \diagup Az-CH-CO^2.C^2H^5 \\ \qquad\qquad + \\ CHBr-CH^2Br \\ | \\ CO^2.C^2H^5 \end{array}
= HAz\begin{array}{l} \diagup Az=C-CO^2.C^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown C=CH \\ \quad | \\ \quad CO^2.C^2H^5 \end{array} + 2HBr
$$

[1] *Berichte*, tom. XXX, pag. 1018.

4° Enfin les acides pyrazoline-carboniques s'oxydent dans les mêmes conditions que les pyrazolines elles-mêmes, en perdant H^2.

Ces acides sont solides; chauffés, ils perdent de l'acide carbonique pour se transformer en pyrazol. Ceux qui contiennent trois carboxyles ne les perdent pas tous avec la même facilité. Le carboxyle fixé à 5 se sépare plus facilement que celui de la position 3, qui lui-même est moins stable que celui situé en position 4.

ACIDES PYRAZOLS-MONOCARBONIQUES

Acide pyrazol-5-carbonique HAz<(Az = CH, C = CH) ; C—CO^2H

On oxyde au bain-marie le 5-méthyl-pyrazol par MnO^4K en solution faiblement alcaline. Un excès de réactif n'attaque pas plus cet acide que l'acide pyridine-monocarbonique. Il est très soluble dans l'eau, peu dans HCl concentré et cristallise en prismes.

Si on le chauffe rapidement, il fond en se décomposant entre 215-216° en CO^2 et pyrazol.

Le pyrazol-carbonate d'argent est un précipité blanc peu sensible à l'action de la lumière (Rothenburg[1]).

Acide pyrazol-4-carbonique[2]. L'acide pyrazol-tricarbonique fondant à 233° soumis à la distillation donne un mélange de pyrazol et d'acide monocarbonique cristallisant dans l'eau bouillante en petits prismes jaunâtres fusibles à 275°.

Acide 5-méthylpyrazol-3-carbonique HAz<(Az = C — CO^2H, C = CH) ; C—CH^3

Ce corps est peu soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Il cristallise en prismes, fond à 235-238°.

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LII, pag. 45 et *Berichte*, tom. XXVII, pag. 955.

[2] Buchner et Fritsch ; *Berichte*, tom. XXVI, *R.* pag. 283 et *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXIII, pag. 252.

Son sel de chaux cristallise avec $3H^2O$. Son sel d'argent est anhydre (Marchetti[1], Rothenburg[2]).

Acides 1-phénylpyrazol-carboniques. — Les trois acides possibles sont connus. Deux ont été préparés par Claisen et Roosen[3], un troisième par Knorr[4].

A. 1-phénylpyrazol-3-carbonique. — Oxydation au moyen de MnO^4K du 1-3-phényl-méthyl-pyrazol, provenant de l'action de l'acide acétylacétique sur la phénylhydrazine. Il fond à 146° (Claisen et Roosen).

A. 1-phényl-pyrazol 4-carbonique. — On soumet à la distillation l'acide phényl-pyrazol-tricarbonique (Knorr). Celui-ci perd $2CO^2$, et il reste un acide pyrazol-mono-carbonique fusible à 219° et que par exclusion Claisen et Roosen considèrent comme le 4-carbonique.

A. 1-phényl-pyrazol 5-carbonique (Claisen et Roosen). — En décomposant par la chaleur l'acide 1-phényl-5-méthyl-pyrazol-3-carbonique, on prépare le pyrazol méthylé en 5. Ce corps, traité par le permanganate de potassium, fournit un acide monocarbonique qui fond à 183°.

La comparaison des trois points du fusion de ces acides avec ceux des trois acides aminobenzoïques ou pyridino-carboniques est un argument en faveur de la constitution qui leur a été attribuée. L'acide qui a dans les trois séries le plus haut point de fusion et le plus stable est celui dans lequel le carboxyle est le plus éloigné de l'azote.

A. Aminobenzoïques	A. pyridinocarboniques	A. pyrazol-mono-carbon.
a. ortho....145°	α..........135°	3.........146°
— méta....174°	β. ....230°	4.........219°
— para.....186°	γ ....309°	5.........183°

Acide 1-5-diphényl-3-pyrazol-carbonique $C^6H^5Az\begin{cases} Az{=}C{-}CO^2H \\ \quad\;\; | \\ C{=}CH \\ | \\ C^6H^5 \end{cases}$

[1] *Att. d. R. Acad. dei Lincei* 1892, 1 pag. 356.
[2] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1097.
[3] *Ibid.*, tom. XXIV, pag. 1888.
[4] *Ibid.*, tom. XXII, pag. 180.

L'éther a été préparé par Beyer et Claisen[1] en condensant l'hydrazone de l'éther benzoylpyruvique :

$$C^6H^5AzH \diagup \begin{matrix} Az{=}C{-}CO^2C^2H^5 \\ \vert \\ CO{-}CH^2 \\ \vert \\ C^6H^5 \end{matrix} = C^6H^5{-}Az \begin{matrix} \diagup Az{=}C{-}CO^2C^2H^5 \\ \vert \\ \diagdown C = CH \\ \vert \\ C^6H^5 \end{matrix} + H^2O$$

Bischler a indiqué que le chlorure de diazobenzène réagit sur l'éther phénacylacétylacétique :

$$C^6H^5Az \begin{matrix} AzCl \\ /\!/ \end{matrix} + \begin{matrix} CO{-}CH^3 \\ \vert \\ CH{-}CO^2{:}C^2H^5 \\ \vert \\ CO{-}CH^2 \\ \vert \\ C^6H^5 \end{matrix} = C^6H^5\,Az \begin{matrix} \diagup Az{=}C{-}CO^2{-}C^2H^5 \\ \vert \\ \diagdown C = CH \\ \vert \\ C^6H^5 \end{matrix} + HCl + CH^3{-}CO^2H$$

L'acide provenant de la saponification de l'éther fond à 185°. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il perd CO^2 et donne le 1-5-diphényl-pyrazol, huile bouillant à 340°.

A. 1-crésyl-5 phényl-pyrazol-3-carbonique. — Il a été préparé par Bischler d'une façon analogue en partant du chlorure de p.-diazotoluène. L'acide fond à 194-195°.

Le chlorure d'o-diazotoluéne donne un acide analogue fondant à 170-171° avec décomposition.

A. 3-5-diméthyl-pyrazol-4-carbonique.

$$HAz \begin{matrix} \diagup Az = C - CH^3 \\ \vert \\ \diagdown C = C - CO^2H \\ \vert \\ CH^3 \end{matrix}$$

Il provient aussi bien de l'action de l'acide éthylidène-acétylacétique que de l'acide diacétylacétique sur l'hydrate d'hydrazine.

Il cristallise avec 2 molécules d'eau de cristallisation et fond alors à 60°. Anhydre, il subit la fusion à 96°.

[1] *Berichte*, tom. XX, pag. 2185.

Acides phényl-méthyl-pyrazol-carboniques.

Acide 1-phényl-5-méthyl-pyrazol-4-carbonique[1] :

$$C^6H^5Az\begin{cases}Az = CH \\ \quad\quad | \\ C = C - CO^2H \\ | \\ CH^3\end{cases}$$

L'éther éthoxyméthylène-acétylacétique $CH^3-CO-\underset{\underset{CHOC^2H^5}{\|}}{C}-CO^2C^2H^5$

ou l'éther oxyméthylène-acétylacétique se condensent en un dérivé hydrazinique sous l'influence de l'hydrazine phénylique, avec mise en liberté d'alcool dans le premier cas, et d'eau dans le second.

$$CH^3-CO-\underset{\underset{CH-AzH-AzH\,C^6H^5}{\|}}{C}-CO^2C^2H^5$$

Par la chaleur ce corps perd de l'eau :

$$C^6H^5AzH\begin{cases}AzH - CH \\ \quad\quad \| \\ CO - C - CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH^3\end{cases} = H^2O + C^6H^5Az\begin{cases}Az = CH \\ \quad\quad | \\ C = C - CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH^3\end{cases}$$

L'acide qu'on peut extraire par saponification de l'éther fond à 166°.

A la distillation, il donne le 1-phényl-5-méthylpyrazol.

L'éther méthylique est fusible à 71°, éthylique, fond à 56°.

A. phenyl-5-méthylpyrazol-3-carbonique $C^6H^5Az\begin{cases}Az = C - CO^2H \\ \quad\quad | \\ C = CH \\ | \\ CH^3\end{cases}$

Claisen et Roosen[2] l'ont obtenu en faisant agir l'éther acétonoxalique sur la phénylhydrazine en solution dans l'éther acétique. On

[1] Niegemann et Thomas ; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXCV, pag. 324.
Lieb. An. Chem., tom. CCLXXVIII, pag. 274.

peut opérer soit avec l'acide acétonoxalique libre, soit avec son dérivé disodique $CH^3—CO—CH=ONa—CO^2Na$.

Bischler l'a préparé en faisant agir le chlorure de diazobenzène sur l'acide acétonylacétylacétique, qui prend naissance lorsqu'on traite l'éther acétylacétique sodé par la chloracétone :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - CH - CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH^2 - CO - CH^3 \end{array}$$

Claisen et Roosen indiquent également de mélanger à froid une solution alcoolique d'éthylate de sodium avec de l'acétone et de l'éther oxalique :

$$C^2H^5CO^2 - CO^2.C^2H^5 + NaOC^2H^5 = C^2H^5.CO^2-C\begin{cases} ONa \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

$$C^2H^5CO^2 - C\begin{cases} ONa \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} + CH^3 - CO - CH^3 = 2C^2H^5OH + C^2H^5—CO^2—CONa=CH—CO—CH^3$$

Le chlorure de diazobenzène réagit sur le corps ainsi formé en donnant :

$$\begin{array}{l} CH^3—CO—CH=CONa—CO^2C^2H^5+ClAz=AzC^6H^5 = NaCl + CH^3—CO—CH—CO—CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Az = AzC^6H^5 \end{array}$$

qui lui-même en présence de la phénylhydrazine produit :

$$C^6H^5AzH\Big/\begin{array}{l} AzH^2\,CO—CO^2C^2H^5 \\ \;+\,| \\ CO—CH—Az=AzC^6H^5 \\ | \\ CH^3 \end{array} = 2H^2O + C^6H^5Az\begin{cases} Az=C—CO^2C^2H^5 \\ \qquad\;| \\ C = C—Az=AzC^6H^5 \\ | \\ CH^3 \end{cases}$$

Ce dérivé est en aiguilles nacrées jaunes, assez solubles dans l'alcool, fusibles à 206-207° avec dégagement de gaz.

L'acide 1-phényl 5-méthyl-pyrazol-3-carbonique fond à 106° lorsqu'il est hydraté : mais, sec, il entre en fusion seulement à 136°. Il donne par oxydation l'acide dicarbonique 3,5 ; ses éthers méthyliques et éthyliques sont liquides. L'amide fond à 146°.

Acide 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-carbonique. — Action de l'acide acétonoxalique[1], sur la phénylhydrazine. Cristallise dans l'eau

[1] Cet acide dicétonique dissymétrique donne des isomères.

bouillante en aiguilles plumeuses, anhydres, fusibles à 189-190°; il diffère de l'acide 1-phényl-5-méthyl-pyrazol-3-carbonique en ce qu'il se décompose par la chaleur en phényl-3-méthyl-pyrazol, fusible à 37°. L'éther méthylique fond à 65-66°. L'amide est fusible à 181°.

Acide 1-phényl-3-méthylpyrazol-4-carbonique. — Il a été préparé par Balbiano et Severini [1].

Le diméthylpyrazol correspondant fournit le même acide, qui fond à 133°,5-134°,5.

Acide 1-phényl-4-méthyl-pyrazol-3-carbonique. — Obtenu par les mêmes auteurs, il fond à 192°.

Ces deux derniers acides, sous l'influence d'un excès de MnO^4K, donnent le même acide 1-phényl-pyrazol-3-4-dicarbonique, fusible à 200°,5.

Acides diphényl-méthyl-pyrazol-carboniques. — Il a été indiqué, à propos des pyrazols, que, par condensation des éthers des acides benzoylacétylacétique et benzylidène-acétylacétique, Knorr et Blank avaient préparé les éthers de deux acides isomères (loco citato).

L'un cristallise de l'alcool et fond alors à 121-122°. Il se dissout dans le chloroforme, l'alcool, la ligroïne, les acides concentrés. Il est insoluble dans l'eau et les alcalis.

L'acide qui en provient par saponification fond à 205°. Il donne facilement des sels. Celui d'argent est stable à la lumière et fond à 222°. L'éther éthylique de l'isomère fond à 110°.

L'acide est fusible à 194° avec dégagement de CO^2.

Acide 1-4-5-triphényl-pyrazol-3-carbonique

$$
C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\ | \\ C\ \ = C - C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}\right.
$$

[1] *Atti. d. R. Acad. dei Lincei*, 1895.

On applique la réaction de Bischler [1] à l'éther soaé:

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CO - CH - CNa - CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad C^6H^5 \quad CO - CH^3 \end{array}$$

L'acide fond à 212°, il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, très soluble dans l'acide acétique bouillant et le chloroforme. Son éther éthylique bout à 400°.

Acide 1-phényl-3-5-diméthyl-pyrazol-4-carbonique. — Il provient, d'après Knorr, de la condensation de l'hydrazone de l'éther diacétylacétique :

$$C^6H^5 - AzH \diagup \begin{array}{l} Az = C(CH^3) \\ \quad | \\ CO(CH^3) - CH - CO^2C^2H^5 \end{array} = H^2O + C^6H^5 - Az \begin{array}{l} \diagup Az = C - CH^3 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown C(CH^3) = C - CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Ce corps se transforme en 1-phényl-3-5-diméthylpyrazol conforme à celui que Friedel et Combes ont obtenu en traitant l'hydrazone de l'acétone ordinaire par un grand excès d'anhydride acétique.

Acide pyrazol-3-5-dicarbonique $HAz \begin{array}{l} \diagup Az = C - CO^2H \\ \qquad\quad | \\ \diagdown C(CO^2H) = CH \end{array}$

Buchner et Papendick [2] en ont fait la synthèse par l'acide α-β-dibromopropionique et l'éther diazoacétique chauffés à 80-90°. La réaction peut se faire en deux sens; mais cet acide provient, d'après le même auteur, de l'oxydation de l'acide pyrazoline-dicarbonique, et, d'après Rothenburg [3], de l'oxydation du 3-5-diméthylpyrazol et de l'acide 5-méthylpyrazol-3-carbonique par le permanganate de potassium en solution alcaline. La constitution en est ainsi déterminée.

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 3143.
[2] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXIII, pag. 246.
[3] *J. f. p. Ch.*, tom. LII, pag. 45.

L'acide lui-même est soluble dans l'alcool, l'éther, peu soluble dans le chloroforme et la ligroïne. Il cristallise de sa solution aqueuse avec une molécule d'eau qu'une température de 120° permet d'éliminer. Il forme des aiguilles fusibles à 287-290° en se décomposant. Le sel argentique qui se précipite par double décomposition avec l'azotate d'argent ammoniacal est un précipité blanc sensible à la lumière. Les alcools en présence d'acide chlorhydrique éthérifient cet acide (Buchner et Papendick, Rothenburg). L'éther éthylique fond à 151°.

Acides phényl-pyrazol-dicarboniques

Acide 4-phényl-pyrazol-dicarbonique[1]. — La préparation de l'éther diméthylique de cet acide a été indiquée. L'acide cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles incolores fondant à 243°. Le sel de Ca contient 4 H^2O. Quand on chauffe l'acide au-dessus de son point de fusion, il donne le 4-phénylpyrazol.

Acide 5-phénylpyrazol-3-4-dicarbonique[2]. — C'est le produit d'oxydation par le brome de l'acide 5-phényl-pyrazoline-3-4-dicarbonique de Buchner et Dessauer.

Il fond à 243° et se décompose en 5-phénylpyrazol fusible à 228°.

Acide 1-phényl-pyrazol-4-5-dicarbonique :

$$
\begin{array}{lcl}
 & \mathrm{CO^2H} & \\
 & | & \\
 & \diagup \mathrm{C} = \mathrm{C} - \mathrm{CO^2H} & \\
\mathrm{C^6H^5Az} & & | \\
 & \diagdown \mathrm{Az} = \mathrm{CH} &
\end{array}
$$

Claisen[3] oxyde par MnO^4K l'acide 1-phényl-5-méthylpyrazol-4-carbonique. Une ébullition prolongée le transforme en phénylpyrazol avec perte de CO^2. Il fond à 215-216°. Son éther diméthylique est en aiguilles fusibles à 75-76°. La diamide fond à 253°. La dianilide est fusible à 205-206°.

[1] Buchner et Fritsch; *Berichte*, tom. XXVI, 256.

[2] Buchner et Dessaucer : *Berichte*. tom. XXVI, pag. 258.

[3] Niegemann, Thomas, Claisen ; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXCV, pag. 301.

A. 1 phénylpyrazol-3-5-dicarbonique.

Claisen et Roosen l'obtiennent en oxydant l'a. 1-phényl-5-méthylpyrazol-3-carbonique; il se produit aussi par l'oxydation du 1-phényl-3-diméthylpyrazol (Balbiano). Il est en amas sphéroïdaux d'aiguilles ou en lamelles fusibles à 266° avec décomposition. Son sel d'argent est un précipité gélatineux. L'éther diméthylique forme des aiguilles fusibles à 127-128°. La diamide est en tables clinorhombiques de point de fusion 190°.

Cet acide ou son sel de calcium chauffés donnent uniquement de l'acide 1-phénylpyrazol-3-carbonique fusible à 146°. Le carbonyle en position 3 est donc plus fixe qu'en position 5. Les carbonyles en 3 et en 5 sont tous deux moins fixes qu'en 4.

Acide 1.3.-diphényl-pyrazol-4-5-dicarbonique.

$$C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l} Az = C - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ C = C - CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{array}\right.$$

Knorr et Laubmann le préparent en oxydant l'acide 1-3-diphényl-5-méthylpyrazol-4-carbonique.

Il est en aiguilles fondant à 217-218°, contient une molécule d'eau de cristallisation pour trois molécules d'acide. Il se dissout dans l'alcool et l'acide acétique, est difficilement soluble dans l'éther, le chloroforme, la ligroïne et l'eau. Le sel de baryum neutre est presque insoluble et cristallise en aiguilles.

Le sel de calcium est caractéristique, il se sépare en aiguilles microscopiques. Si on chauffe une solution ammoniacale d'acide avec CaCl, il donne le sel à $2H^2O$. A la distillation, on obtient le 1 3-diphénylpyrazol et CO^2.

Acide pyrazol-tricarbonique $$HAz\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CO^2H \\ \quad\;\; | \\ C = C - CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{array}\right.$$

Il résulte, d'après Rosengarten [1], de l'oxydation de l'acide 3-5-diméthylpyrazol-4-carbonique.

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXIX, pag. 237.

Il a été préparé aussi par Buchner et Fritsch [1] au moyen de l'éther diazoacétique avec l'éther méthylique de l'acide acétylène-dicarbonique.

On peut encore oxyder le triméthylpyrazol [2].

L'acide cristallisé avec $2HO^2$ fond à 230-233°. Soumis à l'action de la chaleur, il donne un mélange de pyrazol et d'acide pyrazol-4-monocarbonique. Rothenburg a obtenu un sel monopotassique caractéristique qui répond à la formule $C^3HAz^2(CO^2H)^2CO^2K$.

A. 1-phényl-pyrazol-3 4-5-tricarbonique [3].

Il est en petites aiguilles solubles dans l'eau et l'alcool, fondant à 184°. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il perd CO^2 en donnant l'acide phénylpyrazol-monocarbonique fusible à 219-220° et du phénylpyrazol.

Acides pyrazol-benzoïques $CO^2H — C^6H^4Az\begin{cases} Az = CH \\ \quad | \\ CH = CH \end{cases}$

Des dérivés ortho et para ont été signalés par Balbiano [4].

C'est par oxydation au moyen de MnO^4K des toluylpyrazols que ces corps prennent naissance. L'acide para fond à 264-265°. Son éther éthylique est fusible à 61-62°.

L'acide ortho entre en fusion à 138-139°. Son éther éthylique fond à 50-60°.

ACIDES PYRAZOLONE-CARBONIQUES.

Les réactions générales qui leur donnent naissance sont :

1° Condensation des acides acétylène-dicarboniques avec les hydrazines:

$$C^6H^5AzH\begin{cases} AzH^2 \\ \end{cases} + \begin{matrix} C—CO^2C^2H^5 \\ ||| \\ CO — C \\ | \\ OC^2H^5 \end{matrix} = C^6H^5.Az\begin{cases} Az = C—CO^2C^2H^5 \\ \qquad | \\ CO—CH^2 \end{cases} + C^2H^5OH$$

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXIII, pag. 252.
[2] *J. f. p. Ch.*, tom. LII, pag. 45.
[3] *Berichte*, tom. XXII, pag. 172.
[4] *Gaz. chim. Ital.*, tom. XIX, pag. 119.

2° Les éthers des acides β-chloro-éthylène-dicarboniques donnent lieu à une réaction analogue :

$$C^6H^5.AzH\diagup\begin{matrix}AzH^2.\\+\\CO^2.C^2H^5-CH\end{matrix}\quad\begin{matrix}CCl-CO^2C^2H^5\\ \|\\ \end{matrix} = HCl + C^6H^5.Az\begin{matrix}\diagup Az=C-CO^2C^2H^5\\ \qquad|\\ \diagdown CO-CH^2\end{matrix} + C^2H^5OH$$

3° Les éthers des acides bibasiques β-cétoniques sous l'influence des hydrazines perdent de l'eau et de l'alcool, et se transforment en acides pyrazolone-carboniques:

$$C^6H^5.AzH\diagup\begin{matrix}AzH^2\ CO-CO^2C^2H^5\\+\quad|\\CO-CH^2\\|\\OC^2H^5\end{matrix} = H^2O + C^2H^5OH + C^6H^5.Az\begin{matrix}\diagup Az=C-CO^2.C^2H^5\\ \qquad|\\ \diagdown CO-CH^2\end{matrix}$$

4° Les agents d'oxydation permettent d'enlever H^2 aux acides pyrazolidone-carboniques, qui passent ainsi au noyau pyrazolonique.

Ces acides sont cristallisés, fondent à une température élevée le plus souvent avec décomposition. Ceux qui ne contiennent qu'un carboxyle paraissent remplir le rôle d'acide bibasique, probablement à cause du voisinage de CH^2 et du groupe cétonique, ou à cause de la forme tautomère phénolique qu'ils peuvent prendre.

A. 5.-pyrazolone-3-carbonique $HAz\begin{matrix}\diagup Az=C-CO^2H\\ \qquad|\\ \diagdown CO-CH^2\end{matrix}$

Rothenburg[1] indique les modes de préparation suivants de cet acide.

1° Saponification de son éther par la potasse ou mieux par l'acide chlorhydrique. Avec la potasse il est difficile de le débarrasser des produits de décomposition complexes qui prennent naissance.

2° Action de l'acide acétylène-dicarbonique sur l'hydrate d'hydrazine.

3° Oxydation de la 3-méthylpyrazolone par le permanganate de potassium.

4° D'autre part, Ruhemann[2] a obtenu l'éther éthylique de cet acide par l'éther chlorofumarique et l'hydrate d'hydrazine.

[1] *J. f. p. Ch.* tom. LI, pag. 43, *Berichte*, tom. XXV, pag. 3442.
[2] *Chem. Soc.*, tom. LXIX, pag. 1394.

$$AzH^2\diagup^{AzH^2} + \begin{matrix} CCl-CO^2C^2H^5 \\ \| \\ CO-CH \\ | \\ OC^2H^5 \end{matrix} = C^2H^5OH + AzH\begin{matrix} \diagup Az=C-CO^2C^2H^5 \\ | \\ \diagdown CO-CH^2 \end{matrix} + HCl$$

L'éther éthylique fond, d'après Rothenburg, à 179°, d'après Ruhemann à 184-185°.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther. Sa solution se colore en rouge par le chlorure ferrique. L'acide obtenu par hydrolyse de l'éther se décompose à 260°, sa solution aqueuse se colore en rouge violet par le chlorure ferrique.

Cet acide donne deux séries de sels :

1° Les sels neutres, dans lesquels le groupe carboxylé est seul neutralisé ;

2° Les sels basiques dérivant de l'acide oxypyrazolcarbonique.

Le sel monosodique s'obtient par saponification de l'éther, au moyen de la soude. Il a une réaction neutre et donne par les iodures alcoylés des éthers.

Le sel mono-ammonique est en prismes contenant 1, 5 H^2O. Le sel de cuivre $(C^3H^3 Az^2OCO^2)^2$ Cu, $2H^2O$ est en petits prismes difficilement solubles dans l'eau.

Le sel basique de calcium $AzH\begin{matrix} \diagup Az = C - CO^2 \\ \diagdown C = CH \quad | \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} Ca \end{matrix}$

est obtenu en précipitant une solution ammoniacale de l'acide par $CaCl^2$.

L'acide 4-benzylidène-5-pyrazolone-3-carbonique (condensation de l'acide avec la benzaldéhyde à la faveur de HCl) cristallise dans l'alcool en poudre grenue fusible à 243°.

L'acide 4-isonitrosé est un corps fortement acide, se dissolvant dans CH^3CO^2H et les alcalis. Il cristallise dans l'alcool en tablettes jaune d'or se décomposant à 215-219°.

L'acide 4-azobenzène-5-pyrazolone-3-carbonique constitue une poudre rouge, fusible au-dessus de 250° en se décomposant.

La 5-pyrazolone-3-carbonylhydrazide :

$$HAz\begin{cases} Az = C - COAzH - AzH^2 \\ \quad\;\; | \\ CO - CH^2 \end{cases}$$

se forme dans l'action de la phénylhydrazine sur l'éther diéthylchlorofumarique. Il est insoluble dans l'alcool, cristallise dans l'eau en aiguilles plates, fusibles à 238-239°.

L'aldéhyde benzoïque se condense avec ce corps :

$$HAz\begin{cases} Az = C - CO - AzH - Az = CH - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ CO - CH^2 \end{cases}$$

en aiguilles se décomposant à 250°.

A 120-130°, un excès d'aldéhyde benzoïque donne le 4 benzylidène-pyrazolone-3-carbonylbenzylhydrazide :

$$AzH\begin{cases} Az = C - CO - AzH - Az = CH - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ CO - C = CH - C^6H^5 \end{cases}$$

L'éther méthylique de l'acide pyrazolone-carbonique fond à 226°,5-227°,5. Rothenburg en a préparé de nombreux dérivés.

Le dérivé isonitrosé de l'éther méthylique fond à 199-201°. Son sel d'argent est une poudre rouge.

Le dérivé 4-benzylidénique de l'éther méthylé a un point de fusion inférieur à 250°.

L'amide de l'acide 5-pyrazolone-3-carbonique est fusible à 219°.

Par distillation d'un mélange de pyrazolone-4-carbonate de calcium et de formiate du même corps se produit la 5-pyrazolone-3-aldéhyde [1]. C'est une huile jaune à odeur caractéristique, cristallisant facilement.

La 3-cétopyrazolone $HAz\begin{cases} Az = C - CO - C = Az \\ \quad\;\; | \qquad\qquad | \\ CO - CH^2 \qquad CH^2 - CO \end{cases}AzH$ est

[1] *Berichte*, tom. XXVI. pag. 868.

une huile jaune fondant à 203-204°, donnant facilement une hydrazone.

A.5-pyrazolone-4-carbonique $AzH\langle{}^{Az\,=\,CH}_{CO\,-\,CH.CO^2H}$

Il a été préparé (Ruhemann [1]) par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther dicarboxyglutaconique :

$$CH\langle{}^{C\,<\,{}^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5}}_{CH=(CO^2C^2H^5)^2} + H^2Az.AzH^2 = HAz\langle{}^{Az=CH}_{CO-CH.CO^2C^2H^5} + C^2H^5OH + CH^2\langle{}^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5}$$

En faisant agir la même base sur l'éther éthoxyméthylène-malonique, il se produit un dérivé hydrazinique de la forme :

$$\begin{matrix}C^2H^5.CO^2\\C^2H^5.CO^2\end{matrix}\rangle C=CH-AzH-AzH-CH=C\langle\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{matrix}$$ (Ruhemann et Morell [2]).

et sous l'influence de l'ammoniaque ce corps donne (Ruhemann et Orton [3]) :

$$\begin{matrix}C^2H^5.CO^2\\C^2H^5.CO^2\end{matrix}\rangle C=CH-AzH-AzH^2+AzH^2-CH=C\langle\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{matrix}$$

éther amino-éthylène-dicarbonique.

Le premier de ces produits se condense d'après la réaction :

$$H^2Az\langle{}^{AzH-CH}_{\underset{OC^2H^5}{CO}\,-\,\overset{\|}{C}\,-CO^2.C^2H^5} = C^2H^5OH + HAz\langle{}^{Az=CH}_{CO-CH-CO^2C^2H^5}$$

D'après Knorr [4] aussi bien que d'après Ruhemann, l'acide obtenu par saponification de l'éther s'altère très facilement même à la température ordinaire et donne la pyrazolone, de point de fusion 163-164°.

[1] Ruhemann; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1659.
[2] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 2743.
[3] *Chem. Soc. Journ.*, tom. I, pag. 1002.
[4] *Berichte*, tom. XXIX, pag. 259.

3 méthyl-5 pyrazolone-1-carbonamide

$$\begin{array}{l} CH^3 - C = Az \\ \quad | \\ \quad CH^2 - CO \end{array} \!\!> Az - CO - AzH^2$$

Thiele et Otto Stange[1] ont condensé, pour préparer ce corps, l'éther acétylacétique avec la semi-carbazide en solution chlorhydrique :

$$\begin{array}{l} CH^3-CO \quad H^2Az-AzH-CO-AzH^2 \\ \;| \quad + \\ CH^2 - CO^2.C^2H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3-C=Az-AzH-CO-AzH^2 \\ \;| \\ CH^2-CO^2.C^2H^5 \\ \text{semicarbazone} \end{array} + H^2O$$

Cette semicarbazone peut perdre, en présence d'acétate de soude, une molécule d'alcool. Il y a alors formation du dérivé pyrazolonique fondant à 192°.

Cette amide donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue. Elle n'est stable qu'à froid, se décompose facilement en méthylpyrazolone.

A. 3-Méthyl-5-pyrazolone-1-isopropionique.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CO^2H \end{array} \!\!> CH - Az \!\!< \begin{array}{l} Az = C - CH^3 \\ \quad\;\; | \\ CO - CH^2 \end{array}$$

Traube et Longinescu[2] font agir l'hydrazine isopropionique sur l'éther acétylacétique :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CO^2H \end{array} \!\!> CH-AzH \!\!< \begin{array}{l} AzH^2 \quad CO-CH^3 \\ \;+ \qquad | \\ CO^2C^5H^5-CH^2 \end{array} = H^2O + C^2H^5OH + \begin{array}{l} CH^3 \\ CO^2H \end{array} \!\!> CH-Az \!\!< \begin{array}{l} Az=C-CH^3 \\ \quad\; | \\ CO-CH^2 \end{array}$$

Ce corps fond à 216° et se dissout facilement dans les alcalis et les acides.

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXXIII, pag. 1.
[2] *Berichte*, tom. XXIX, pag. 670.

A. 3-Méthyl-5-pyrazolone-1-isobutyrique [1].

C'est le produit de condensation de l'acide hydrazinisobutyrique et de l'acide acétylacétique. Il fond à 263°.

A. 1-4-diméthyl-5-pyrazolone-4-carbonique.

$$
CH^3-Az\begin{cases} CO - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} - CO^2H \\ | \\ Az = CH \end{cases}
$$

Si on traite l'éther pyrazolone-4-carbonique par l'azotate d'argent en solution faiblement ammoniacale, le précipité argentique gélatineux est transformé par l'iodure de méthyle en éther di-méthyl-4-carbonique, fusible à 88-89° (Ruhemann [2]).

La position d'un CH^3 en 4 est démontrée par l'expérience suivante :

L'éther de l'acide 1-phényl-5-pyrazolone-4-carbonique fixe dans les mêmes conditions CH^3, qui ne peut être relié qu'au carbone 4, à moins toutefois que l'acide agisse sous sa forme oxypyrazolique. Dans ce cas CH^3 serait fixé en 5 par l'intermédiaire de O, on aurait la forme tautomère de la précédente. Cette observation conduit l'auteur à admettre que l'un des méthyles se fixe en la position 1, le second en la position 4 dans l'acide pyrazolone-carbonique.

L'éther se laisse lentement saponifier à chaud par la potasse à 50 %.

L'acide est en aiguilles soyeuses fusibles avec décomposition à 222°, solubles dans l'alcool et dans l'eau. Il se colore en rouge par Fe^2Cl^6.

Le sel d'argent cristallise en paillettes dans l'eau bouillante. Le sel de cuivre constitue un précipité verdâtre.

[1] Thiele et Henser ; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXC, pag. 1.
[2] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1094 et tom. XXIX, pag. 1016.

A. 1-phényl-5-pyrazolone-3-carbonique

Duden[1] a oxydé une molécule d'acide pyrazolidone-carbonique en solution aqueuse bouillante par 2 molécules $Fe^2 Cl^6$ ajoutées peu à peu. Il se forme en même temps un peu de bleu de pyrazol. L'acide se sépare par refroidissement de la solution chaude.

Wislicenus et Grosmann[2] en ont préparé les éthers méthyliques et éthyliques par condensation de l'hydrazone des oxalacétates d'éthyle ou de méthyle :

$$C^6H^5.AzH\langle{}^{Az = C - CO^2R}_{CO^2R - CH^2} = ROH + C^6H^5.Az\langle{}^{Az = C - CO^2R}_{CO - CH^2}$$

L'acide fond vers 265° avec décomposition, et, si on chauffe lentement, il devient déjà plus foncé vers 240.° Sous l'influence des agents d'oxydation il donne du bleu de pyrazol.

L'éther méthylique est en lamelles fusibles à 197°. L'éther éthylique fond à 180-182°.

Distillé dans le vide, cet acide donne la phénylpyrazolone[3] fondant à 118°.

On peut rattacher à l'acide 1-phényl-5-pyrazolone-3-carbonique les corps dérivés de l'action de la phénylhydrazine ou de ses produits de substitution sur l'acide dioxytartrique ou ses éthers.

Avec la phénylhydrazine il se forme tout d'abord une osazone contenant deux fonctions acides; mais Knorr a montré que le corps se déshydrate déjà par simple cristallisation dans l'acide acétique:

$$C^6H^5.AzH\langle{}^{Az = C-CO^2H}_{CO^2H-C=Az-AzH\,C^6H^5} = H^2O + C^6H^5.Az\langle{}^{Az = C-CO^2H}_{CO-C=Az-AzHC^6H^5}$$

C'est donc un dérivé hydrazinique de l'acide 1-phényl-5-pyrazolone-3-carbonique.

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 120.
[2] *Ibid.*, tom. XIX, pag. 3225 et *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXVII, pag. 375.
[3] Stoltz ; *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 41.

Anschutz, ayant obtenu avec Porlato l'éther diméthylique de l'acide dioxytartrique, a fait réagir sur ce corps la phénylhydrazine [1]. Il se formerait ainsi trois produits, dont l'un rouge fusible à 154° serait l'éther éthylique de la combinaison précédente.

D'autre part, Ziegler et Locker [2] ont fait breveter un mode de préparation de matières colorantes, basé sur l'action réciproque de l'acide dioxytartrique, et des hydrazines sulfoniques aromatiques. Ces corps sont des dérivés sulfonés de l'acide hydrazine-1-phényl-5-pyrazolone-3-carbonique.

La tartrazine de la Badisch Anilin Fabrick répond à la constitution:

$$NaSO^3.C^6H^4Az \left\langle \begin{array}{l} Az = C - CO^2Na \\ \quad\quad\;\, | \\ CO - C = Az - AzH.C^5H^4SO^3Na \end{array} \right.$$

Le dérivé disodique $C^{16}H^{10}Az^4O^4(SO^3Na)^2$ en fines aiguilles se produit en saturant au tiers avec un acide, le sel trisodique précédent.

Le sel tribarytique cristallise avec deux molécules d'eau.

Le phénylhydrazine-p.-sulfonate de sodium peut se transformer en présence d'éther acétonoxalique en sel de sodium p-sulfonique de l'éther 1-phényl-5-pyrazolone-3-carbonique

$$NaSO^3 - C^6H^4Az \left\langle \begin{array}{l} Az = C - CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\;\, | \\ CO - CH^2 \end{array} \right.$$

Les crésyl et naphtylhydrazines sulfoniques se conduisent de la même façon en présence de l'acide dioxytartrique, et donnent des matières colorantes.

A. 1-phényl-5-pyrazolone-4-carbonique.

L'éther de cet acide a été obtenu en chauffant au bain d'huile à 170-175° l'hydrazone de l'éther éthoxyméthylène-malonique, qui lui-même provient de l'éther orthoformique et du malonate d'éthyle [3]

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXCIV, pag. 219.

[2] *Berichte*, tom. XX, pag. 834.

[3] Claisen et Haase ; *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 35.

$$CH\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases} + CH^2\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases} = 2C^2H^5OH + C^2H^5.OCH{=}C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases}$$

La phénylhydrazine donne avec cet éther:

$$C^6H^5AzH.Az{=}CH{-}CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases} \text{ ou } C^6H^5AzH{-}AzH{-}CH{=}C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases}$$

Cette phénylhydrazine se transforme en dérivé pyrazolonique lorsqu'on la chauffe à 170-175°. Avec la première formule la réaction sera :

$$C^6H^5.AzH{-}Az{=}CH{-}CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases} = C^2H^5OH + C^6H^5.Az\begin{cases}Az{=}CH\\ \quad\quad |\\CO{-}CH{-}CO^2C^2H^5\end{cases}$$

Cet éther 1-phényl-5-pyrazolone-4-carbonique cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 117-118° Il est soluble dans les solvants organiques et l'eau chaude. Les solutions alcooliques sont colorées en rouge foncé par le chlorure ferrique.

L'acide correspondant est une poudre cristallisée blanche qui fond à 92-93° en se décomposant. Chauffé avec les alcalis concentrés, il perd facilement CO^2 et donne la 1-phényl-5-pyrazolone.

A. 4-méthyl 1-phényl-5-pyrazolone 4-carbonique [1].

Cet acide, qui dérive de l'acide 1-phényl-5-pyrazolone-4-carbonique par méthylation, est plus stable que l'acide dont on part pour sa préparation et cristallise dans l'alcool en paillettes fusibles à 189° en se décomposant. Le sel d'argent est en aiguilles incolores solubles dans l'eau chaude.

Acide 1-phényl-5-pyrazolidone-3-carbonique.

On prépare cet acide en soumettant à une ébullition prolongée une solution aqueuse de phénylhydrazine maléique acide. En opérant ainsi, une quantité notable est transformée en dihydrazide, aussi vaut-il mieux employer le procédé suivant :

On chauffe ensemble au bain d'huile des quantités équivalentes

[1] Ruhemann et Morrel ; *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 97.

d'acide maléique et de phénylhydrazine. Vers 110° il se produit une réaction très énergique avec formation de vapeur d'eau. En même temps, il se dégage un peu de CO^2 qui boursoufle la masse. On porte à une température voisine de 125°, et la réaction est menée aussi rapidement que possible, pour empêcher la résinification. Le produit obtenu est un sirop brun épais. Traité par l'alcool, la plus grande partie se prend en masse. Le corps est pur après deux cristallisations dans l'alcool. Le rendement est la moitié de la quantité théorique.

L'acide fond vers 201-202° avec décomposition partielle et séparation de CO^2. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau chaude, d'où il recristallise par refroidissement en aiguilles groupées concentriquement. La solution aqueuse a une réaction acide. Le corps est monobasique.

Le sel de sodium s'obtient en évaporant la solution acide neutralisée. Il est déliquescent à l'air. Le sel d'argent précipité de la solution aqueuse des sels de soude par AzO^3Ag est blanc floconneux. Recristallisé dans l'eau, il est réduit avec formation d'un miroir d'argent.

L'acide réduit la plupart des agents d'oxydation, liqueur de Fehling, HgO, Fe^2Cl^6. Avec ce dernier, ajouté goutte à goutte, il donne des corps colorés, bleus, solubles dans l'eau et le chloroforme. En ajoutant une quantité calculée de Fe^2Cl^6 il donne l'acide 1-phényl-5-pyrazolone-3 carbonique.

α-DIAZINES OU DIAZINES (1-2)

Ces corps se rattachent aux hydrazines par la phtalazine et surtout par les dérivés hydrogénés. Ils sont constitués par un noyau à six atomes, dont deux d'azote contigus. La formule de la diazine 1-2 simple sera donc :

$$Az \begin{cases} Az - CH \\ CH = CH \end{cases} CH$$

On les a aussi désignés sous le nom de Pyridazines. Bien que la phtalazine seule ait été préparée en partant de l'hydrazine, il

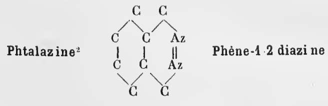
convient de citer au moins les autres diazines 1-2. La nomenclature des produits de substitution s'effectue toujours en numérotant (1) un des atomes d'azote, (2) le suivant, etc.

1-2 Diazine ou Pyridazine ou Oiazine

Elle provient de la décomposition pyrogénée de l'acide 1-2-diazine-tétracarbonique[1], dont l'origine sera indiquée plus loin.

C'est une huile qui se solidifie à 80° et bout à 208°. Son odeur est analogue à celle de la pyridine. Elle se combine à l'acide chlorhydrique et peut former des sels doubles avec les chlorures de mercure, d'or et de platine.

Phtalazine[2]



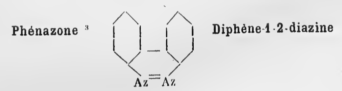
Phène-1 2 diazine

Elle se forme par l'action du tétrabromure d'o.-xylène sur l'hydrazine.

Elle fond à 91° et bout à 316°. Elle fournit un iodométhylate fusible à 235-240°. L'amalgame de sodium la transforme en tétrahydrophtalazine.

Une réduction plus énergique produit de l'o-xylène-diamine.

Phénazone [3]



Diphène-1-2-diazine

Elle prend naissance par réduction de l'o.- dinitrobiphényle. Oxydée par le permanganate de potasse, elle est transformée en acide 1-2-diazine-3-4-5-6-dicarbonique.

[1] Tauber ; *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 451.

[2] Gabriel et Muller ; *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 1830.

[3] Meyer Junior ; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2238.

DIHYDRO-1-2-DIAZINES

Ces corps sont en général préparés par décomposition pyrogénée des acides correspondants [1].

On peut aussi faire agir les hydrazines sur les dialdéhydes, les dicétones 1-4, ou les oximes de ces corps [2].

$$\begin{array}{l} CH^2.CH = AzOH \\ | \\ CH^2.CH = AzOH \end{array} + \begin{array}{l} H^2Az \\ | \\ HAz—C^6H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^2 — CH = Az \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH = CH — Az — C^6H^5 \end{array} + 2H^2O$$

La 1-Phényl-1-4-dihydro-1-2-diazine est une base faible dont les sels sont dissociables par l'eau.

L'acide sulfurique et le dichromate de potasse la colorent en bleu. La cryoscopie indique que son poids moléculaire doit être doublé, ce qui en ferait un dérivé tétrahydrogéné de la bis-tétrahydro--1-2-diazine phénylée en 1.

La 1-Phényl-3-6-diméthyle-1-4-dihydro-1-2-diazine qui se forme en partant de l'acide correspondant est une huile incolore, distillant à 176° sous 730 ^{mm} et fondant à 82°.

Cette base ne se polymérise pas comme la précédente.

1-2-DIAZINONES ET 1-2-DIAZINE-DIONES

Ces dérivés cétoniques des diazines ne peuvent appartenir qu'au groupe des hydrodiazines, puisque dans les diazines elles-mêmes il n'y a aucun groupement CH^2.

Quelques-uns de ces produits se forment par décomposition pyrogénée des acides 1-2-diazinone-carboniques, mais le plus souvent ils prennent naissance par condensation des hydrazines avec les acides 1-4-cétoniques.

[1] Knorr; *Berichte*, tom. XVIII, pag. 1568.

[2] Ciamician et Lanetti ; *Berichte*, tom. XXIII, pag. 1784, et Smith, *Berichte*, tom. XXVI, pag. 64.

$$H^2Az\begin{cases}AzHR \\ + \\ CO-CH^2 \\ \;| \\ R'\end{cases} \quad \begin{matrix}CO^2.C^2H^5 \\ >CH^2\end{matrix} = H^2O + C^2H^5OH + Az\begin{cases}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{Az}}-CO \\ \quad\quad\quad\quad >CH \\ \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}-CH^2\end{cases}$$

Les éthers ou les chlorures des acides bibasiques 1-4 donneront, au contraire, des hexahydro-1-2-diazine-diones avec élimination de deux molécules d'alcool :

$$H^2Az\begin{cases}AzRH \\ + \\ COCl-CH^2\end{cases} \quad \begin{matrix}COCl \\ >CH^2\end{matrix} = 2\,HCl + HAz\begin{cases}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{Az}}-CO \\ \quad\quad\quad\quad >CH^2 \\ CO-CH^2\end{cases}$$

Enfin les chlorures d'acides bibasiques à fonction éthylénique se condenseront avec les hydrazines en tétrahydro-1-2-diazine-diones:

$$H^2Az\begin{cases}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{Az}}H \\ + \\ COCl-CH\end{cases} \quad \begin{matrix}COCl \\ \searrow \\ \;\;CH \\ \nearrow\!\!\!\!=\end{matrix} = 2\,HCl + HAz\begin{cases}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{Az}}-CO \\ \quad\quad\quad\quad >CH \\ CO-CH \;(=)\end{cases}$$

Pour les tétrahydro-1-2-diazinones, on peut noter 1 l'azote imidé en conservant le sens dans lequel on numérote habituellement.

Dans les tétrahydro-1-2-diazine-diones et les hexahydro-diazine-diones on pourrait noter 1 l'atome d'azote substitué. S'il n'y a pas de substitution (corps dérivés de l'hydrazine), la symétrie de la formule est telle qu'une nomenclature n'est pas nécessaire, au moins pour les dérivés connus jusqu'à ce jour.

1-4-5-6-Tétrahydro-1-2-diazine-6-one [1] **ou Pyridazolone.** Huile légère bouillant à 165-172°, qui provient de la décomposition de l'acide correspondant, mais n'a pu être obtenue à l'état de pureté parfaite.

[1] Rothenburg ; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2064.

1-4-5-6-Tétrahydro-3-Méthyl-6-2-diazine-6-one[1] **ou 3-Méthyl-pyridazolone.**

Corps insoluble dans l'eau, fondant à 94°. Il provient de l'hydrate d'hydrazine et de l'ether lévulique.

1-4 5-6 tétrahydro-1-3-diphényl-1-2 diazine-6-one[2]. Produit de condensation de la phénylhydrazine et de l'éther β-benzoylpropionique fondant à 149°.

1-4-5-6-tétrahydro-1-phényl-3-méthyl-1-2-diazine-6-one[3]. On condense la phénylhydrazine avec l'éther lévulique. On peut partir de la phénylhydrazone de l'éther, ce qui fixe la constitution.

Le perchlorure de phosphore enlève H^2 au corps et le transforme en 1-4-dihydro-1-phényl-3-méthyl-1-2-diazine-6-one.

Diazine-diones.

1-2-3-6-tétrahydro-1-phényl-1-2-diazine-3-6-dione[4].

Elle se forme par l'action du chlorure de fumaryle sur le chlorhydrate de phénylhydrazine.

Hexahydro-1-phényl-1-2-diazine-3 6-dione.

Le chlorure de succinyle et la phénylhydrazine sodée chauffés ensemble donnent des lamelles transparentes de ce corps, qui fond à 199°, se dissout dans l'alcool et réduit la liqueur de Fehling. Les acides concentrés l'hydrolysent en ses composants.

Elle forme assez facilement des sels à cause de son groupe imidé. L'anhydride acétique la transforme en dérivé acétylé fusible à 179°.

Hexahydro-1-phényl-5-méthyl-3-6 dione.

Elle se produit par l'action du chlorure de phénylhydrazine sur l'acide pyrotartrique.

[1] Rothenburg; *Dissertation* 1892, et Curtius, *Berichte*, tom. XXVI, pag. 409.

[2] *Id.*; *Ibid.*, 1892 et Curtius, *Berichte*, tom. XXVI, pag. 409.

[3] Fischer; *Berichte*, tom. XIX, pag. 1568 et *Lieb. An. Ch.*, tom. CCXXXVI, pag. 147.

[4] Michelin et Klamroth; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2182.

Acides diazine-carboniques et diazinone-carboniques.

Les premiers se préparent au moyen des hydrazines et des éthers des acides dicétoniques 1-4, les seconds par un mécanisme analogue au moyen des acides bibasiques cétoniques dans lesquels une fonction acide et la fonction cétonique sont en 1-4.

Acide 1-4-dihydro-1-phényl-3-6-diméthyl-4-5-dicarbonique [1] (phénylhydrazine et acide diacétyl-succinique). Ne fond pas. Chauffé à 120°, il se décompose en CO^2 et phényldiméthyldihydro-1-2-diazine.

Acide 1-4-5-6-tétrahydro-1-2-diazine 6-one-3-carbonique [2].

Il fond à 250° en se décomposant. Il se forme à partir de l'hydrate d'hydrazine et de l'acide succinylformique. Son sel d'argent est un précipité blanc pulvérulent ; l'éther éthylique fond à 171°,5-172°.

Acide 1-4-5-6-tétrahydro 1 3-diphényl-1-2-diazine-6-one 5-carbonique La phénylhydrazine et l'éther de l'acide benzoyl-succinique se condensent par perte d'eau et d'alcool.

Acide 1-4-5-6-tétrahydro-1-phényl-3-méthyl-6-one-4-carbonique.

Knorr a préparé son éther en chauffant l'acétyl-succinate diéthylique avec de la phénylhydrazine. Il se forme d'abord la phénylhydrazone, qui fond à 80° et qui au bain d'huile perd une molécule d'alcool.

L'éther éthylique formé se dissout dans la ligroïne et fond à 138°.

L'acide est soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles fusibles à 178°.

[1] Knorr ; *Berichte*, tom. XVII, pag. 2049.

[2] Rothenburg ; *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2061.

DÉRIVÉS CYCLIQUES A TROIS ATOMES D'AZOTE.

ACIDE AZOTHYDRIQUE.

Il devait venir à la pensée de Curtius de chercher à diazoter l'hydrazine [1]. Le produit formé n'est autre que l'acide azothydrique obtenu par un certain nombre de procédés différents et découvert d'abord par le même chimiste, grâce à d'autres moyens :

$$H^2Az - AzH^2 + OAzOH = H^2O + H^2Az - Az = AzOH$$

Le diazoïque très instable se transforme immédiatement en acide azothydrique :

$$H^2Az - Az = Az - OH = H^2O + H - Az \left\langle \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix} \right.$$

Pratiquement, on reçoit les vapeurs rutilantes qui se dégagent d'un mélange d'acide nitrique et d'acide arsénieux dans une solution d'hydrazine étendue et refroidie à 0°. On arrête la réaction lorsqu'il commence à se produire un dégagement de gaz.

L'acide a été préparé pour la première fois par Curtius [2] de la façon suivante :

Une amide d'acide insoluble est traitée par de l'hydrate d'hydrazine. Il se produit un dérivé acidylé :

$$R - CO - AzH^2 + H^2Az - AzH^2 = R.CO.AzH.AzH^2 + AzH^3$$

Le nouveau corps est diazoté et transformé en azoïmide :

$$R.CO - AzH - AzH^2 + OAz - OH = R.CO - Az \left\langle \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix} \right. + 2H^2O$$

Enfin, ce corps lui-même, traité par l'ammoniaque, régénère l'acide qui peut servir de nouveau, et il se produit de l'azoture d'ammonium :

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 1263.
[2] *Ibid.*, tom. XXIII, pag. 3023 et tom. XXIX, pag. 759.

$$\begin{matrix}Az \\ \| \\ Az\end{matrix}\!\!>Az - CO - R + 2AzH^3 = \begin{matrix}Az \\ \| \\ Az\end{matrix}\!\!>Az - AzH^4 + H^2Az - CO - R$$

C'est en partant de l'acide hippurique et de l'hydrazine que cette réaction a été découverte.

Nœlting et Grandmougin [1] ont indiqué un mode de préparation basé sur la décomposition des dérivés du diazobenzolimide. Après avoir fait remarquer que ce corps est l'éther phénylique de l'acide azothydrique et que, comme les éthers monohalogénés du phénol, il n'est pas saponifiable, les auteurs indiquent que le dinitro-benzol-azoïmide traité par la potasse alcoolique se décompose d'après l'équation :

$$C^6H^3(AzO^2)^2—Az\!<\!\begin{matrix}Az \\ \| \\ Az\end{matrix} + KOH = C^6H^3(AzO^2)^2OK + Az^3K + H^2O$$

On peut encore obtenir de l'acide azothydrique par les procédés ci-dessous :

Action du protoxyde d'azote sur l'amidure de sodium :

$$Az^2O + AzH^2Na = Az^3Na + H^2O$$

Il convient d'opérer seulement sur $0^{gr},50$ de sodium à la fois et avec précaution pour éviter les explosions (Wislicenus).

Diazotation de l'amido-guanidine (Thiele).

Dans les réactions précédentes il se forme soit l'acide étendu, soit un azoture métallique d'où on peut extraire l'acide.

Une seule fois, Curtius avec Radenhausen [2] ont préparé l'acide anhydre. Ils ont soumis à la distillation fractionnée les solutions d'acide de façon à recueillir les parties qui passent à la plus basse température. La liqueur qui finit par distiller à 45° renferme 91 % d'acide. Elle est desséchée ensuite sur le chlorure de calcium. C'est alors un liquide limpide, très mobile, bouillant sans décomposition à 37°, miscible à l'eau en toutes proportions. Il ne paraît pas former d'hydrate. Il a une odeur insupportable qui est très

[1] *Bull. Soc. Chim. de Paris*, tom. IV, pag. 214.
[2] *J. f. p. Ch.*, tom. XLIII, pag. 207.

atténuée dans les solutions aqueuses. Il détone au contact d'un corps chaud avec une violence inouïe et production d'une vive lueur bleue. Souvent même, ce phénomène a lieu spontanément sans cause apparente. Lors d'une de ces explosions produites par $0^{gr},7$ du corps, Radenhausen, assistant de Curtius, fut très grièvement blessé. L'explosion a lieu aussi par décompression brusque par exemple dans la chambre barométrique.

Berthelot et Matignon [1] ont déterminé la chaleur de formation de cet acide et l'ont évaluée à — $61^c,6$ en partant de l'azote et de l'hydrogène gazeux pour arriver à l'acide azothydrique dissous. C'est le plus endothermique de tous les hydrures d'azote.

L'acide forme des sels de constitution Az^3M'.

Les auteurs précédents ont déterminé la chaleur de neutralisation par la baryte et l'ammoniaque étendues de l'acide également étendu :

$$Az^3H \text{ (étendu)} + \frac{1}{2} BaO \text{ (étendu)} = \frac{1}{2} (Az^3)^2Ba + H^2O + 10^c.C$$

$$Az^3H \text{ (étendu)} + AzH^3 \text{ (étendue)} = Az^3AzH^4 \text{ étendu} + 8^c.2$$

L'azoture de sodium qui provient de l'action d'alcool sodé sur l'azoture de benzoyle est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Il offre une réaction alcaline au tournesol, sa saveur est salée. Il n'est ni volatil ni déliquescent, l'eau bouillante ne l'altère pas. Il peut être chauffé et frappé sans qu'il se produise d'explosion.

L'azoture d'ammonium Az^3AzH^4 est en gros prismes brillants, anhydres, non déliquescents, sublimables sans décomposition, ressemblant au sel d'ammoniaque ; mais ses cristaux ne dérivent pas du système cubique. Il se volatilise à la température ordinaire comme le camphre. Chauffé légèrement, il détone avec violence. Enflammé, ce sel brûle comme du fulmicoton.

L'azothydrate d'hydrazine (azoture de diammonium) $Az^3H.AzH^2—AzH^2 = Az^5H^5$ constitue un nouvel hydrure d'azote.

Il est en prismes fusibles à 50°, déliquescents. Il émet des vapeurs à la température ordinaire. Chauffé progressivement, il

[1] *Bul. Soc. Chim. de Paris*, tom. VII, pag. 423.

déflagre en donnant une flamme jaune pâle accompagnée de fumées blanches, il ne reste aucun résidu, et, si l'expérience est faite sur une plaque de fer oxydée, celle-ci est réduite, et la place où était l'acide se trouve polie et brillante par suite de l'action de l'hydrogène dégagé. Chauffé brusquement au moyen d'un fil de platine plongé dans la masse et porté à l'incandescence, ce sel détone avec une violence terrible.

Les sels alcalino-terreux sont préparés en neutralisant l'acide par les hydrates. Le sel de baryum est en cristaux anisotropes anhydres, neutres, solubles dans l'eau.

Les sels métalliques se préparent en attaquant le métal par l'acide. Ils sont moins stables que les alcalins ou les alcalino-terreux et se décomposent avec explosion plus facilement.

Les sels métalliques insolubles correspondent en général aux sels halogénés insolubles.

L'azoture d'argent forme de petits prismes anisotropes fondant à 250° avec violente explosion. Il se dissout dans l'ammoniaque et les acides minéraux concentrés. L'azoture mercureux est insoluble dans l'eau, très explosif : il se colore en noir par l'ammoniaque. Les sels ferreux et cuivreux sont des précipités rouges très explosifs.

TRIAZOLS.

Ces corps sont aux pyrazols ce que ceux-ci sont eux-mêmes aux pyrrols. Deux des CH du pyrrol sont dans les triazols remplacés par 2Az'''. On conçoit qu'ils puissent exister sous quatre formes isomères, dont la nomenclature se fait comme celle des pyrazols en notant 1 l'azote imidé, 2 l'azote immédiatement voisin, etc...

```
    ╱Az = CH              ╱Az = CH              ╱CH = Az
HAz 1  2  3 |         HAz 1  2  3 |         HAz 1  2  3 |
       5  4 |                5  4 |                5  4 |
    ╲Az = CH              ╲CH = Az              ╲CH = Az
Osotriazols 1. 2. 5.  Triazols de Bladin.   Triazols 1. 3. 4

                    ╱Az = Az
                HAz 1  2  3 |
                       5  4 |
                    ╲CH = CH
                  Triazol 1 2. 3.
                     inconnu
```

OSOTRIAZOLS

Ces corps ont été étudiés surtout par Pechmann[1] et ses élèves et par Thiele, qui ont indiqué les modes généraux suivants de préparation :

1° Actions des acides bouillants sur les osotétrazones qui résultent de l'oxydation des phénylosazones :

$$H^2O + \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}Az - Az = CH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5\text{-}Az - Az = CH \end{array} = C^6H^5Az\begin{array}{l} \diagup Az = CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown Az = CH \end{array} + C^6H^5AzH^2 + O$$

2° enlèvement d'aniline aux phénylosazones[2] par l'action des acides.

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - AzH\diagup Az = CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Az = CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad AzH - C^6H^5 \end{array} = C^6H^5.AzH^2 + C^6H^5Az\begin{array}{l} \diagup Az = CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown Az = CH \end{array}$$

3° déshydratation des hydrazoximes :

$$C^6H^5.AzH\begin{array}{l} \diagup Az = CH \\ \qquad\quad | \\ HOAz = CH \end{array} = H^2O + C^6H^5Az\begin{array}{l} \diagup Az = CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown Az = CH \end{array}$$

Cette dernière réaction peut s'effectuer au moyen de $PhCl^5$ ou de $(CH^3CO)^2O$, ou par ébullition des hydrazoximes ou de leurs dérivés monoacétiques avec les alcalis étendus ou les carbonates alcalins.

4° Par dédoublement avec élimination d'alcool des hydrazoximes dérivées des hydrazines secondaires et renfermant au moins un groupe gras :

$$\begin{array}{l} C^6H^5.Az\diagup Az = C - CH^3 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH^3 \quad HOAz = C - CH^3 \end{array} = C^6H^5Az\begin{array}{l} \diagup Az = C - CH^3 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown Az = C - CH^3 \end{array} + CH^3OH$$

[1] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXII, pag. 265.

[2] Auvers et Meyer ; *Berichte*, tom. XXI, pag. 1806.

Les osotriazols substitués au carbone ou à l'azote 1 sont des huiles jaunâtres à faible odeur vireuse, se concrétant par le froid et distillant au delà de 200° ; l'osotriazol lui-même possède un caractère acide faible. Le caractère basique est peu marqué. Dans la plupart des réactions des osotriazols, le noyau triazolique reste intact.

Osotriazol. $HAz\langle{Az=CH \atop Az=CH}$ (avec CH—CH). MnO^4K en solution alcaline ou l'hypochlorite de calcium oxydent l'acide amidophénylène-osotriazol-carbonique en le transformant en acide osotriazol-carbonique.

Celui-ci, chauffé à 230°, perd CO^2 en donnant l'osotriazol :

$$H^2Az - C^6H^4 - Az\langle{Az=CH \atop Az=C-CO^2H} \longrightarrow HAz\langle{Az=CH \atop Az=C-CO^2H}$$

$$\longrightarrow HAz\langle{Az=CH \atop Az=CH}$$

Huile limpide distillant à 203-204° sous 715mm. Sa vapeur fait explosion quand elle est surchauffée. La densité de vapeur par rapport à l'hydrogène est 33,6, la théorie indique 34,5.

Elle se concrète par le froid en masse radiée fusible à 22°5. Insoluble dans la ligroïne, elle se dissout en toutes proportions dans l'eau et les autres solvants. Le caractère basique est faible, les sels sont dissociés par H^2O. Son chlorhydrate est en poudre cristallisée sublimable $C^2H^3Az^3,HCl$. La combinaison argentique $C^2H^2Az^3Ag$ est en aiguilles blanches. L'osotriazol forme avec $HgCl^2$ un corps blanc $C^2H^2Az^3.HgCl$. Le chlorure de benzoyle le transforme en benzoyl-osotriazol $C^2H^2Az^3CO-C^6H^5$, qui cristallise dans le chloroforme et l'éther en cristaux brillants, fusibles à 100°.

1-Phényl-osotriazol $C^6H^5.Az\langle{Az=CH \atop Az=CH}$

La distillation de l'acide phényl-osotriazol-carbonique avec de la chaux donne des produits complexes ; avec le sel d'argent la réac-

tion s'effectue mieux. Le triazol se forme aussi lorsqu'on chauffe la phényl-osotétrazone du glyoxal.

Huile incolore, distillant à 223-224°, à peine soluble dans l'eau ainsi que dans les alcalis dilués, se dissout aisément dans les autres liquides.

Diamidophényl-osotriazol[1] $C^6H^5Az\left\langle\begin{matrix} Az = C - AzH^2 \\ | \\ Az = C - AzH^2 \end{matrix}\right.$

S'obtient en chauffant sous pression avec H^2O le dérivé amidoxime :

$$C^6H^5-AzH^2\left\langle\begin{matrix} Az = C - AzH^2 \\ | \\ H^2Az-C = AzOH \end{matrix}\right. = H^2O + C^6H^5-Az\left\langle\begin{matrix} Az=C-AzH^2 \\ | \\ Az=C-AzH^2 \end{matrix}\right.$$

Ce corps est peu soluble dans l'eau et la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il cristallise en aiguilles dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse traitée par Fe^2Cl^6 donne une coloration bleu indigo. Le chlorhydrate $C^8Az^5H^9HCl$ est dissociable par H^2O, fusible à 21°. La base se combine aux α-dicétones en donnant des dérivés de la quinoxaline :

$$C^6H^5Az\left\langle\begin{matrix} Az = C - Az = C - C^6H^5 \\ | \qquad\quad | \\ Az = C - Az = C - C^6H^5 \end{matrix}\right.$$

fusible à 162°.

Il se combine également aux aldéhydes benzoïque et salicylique. Les deux produits fondent respectivement à 162 et 210°.

L'acide azoteux le transforme en diazoïque :

$$C^6H^5\left\langle\begin{matrix} Az = C - Az = AzOH \\ | \\ Az = C - AzH^2 \end{matrix}\right.$$

qui se présente en flocons rouge cinabre fusibles à 243° et qui se déshydrate facilement pour donner :

$$C^6H^5Az\left\langle\begin{matrix} Az = C - Az \\ | \\ Az = C - AzH \end{matrix}\right\rangle Az$$

[1] Thiele et Schleussner ; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCXCV, pag. 129.

1-phényl-3-méthyl-osotriazol[1] $C^6H^5 - Az\Big\langle\begin{matrix} Az = C - CH^3 \\ | \\ Az = CH \end{matrix}$

Huile incolore à odeur faible provenant de la méthylphényl-osotétrazone. Elle bout à 149-150°, sous 60mm, distille sans décomposition sous la pression normale. Le sodium en solution alcoolique donne une coloration rouge intense. L'oxydation la transforme en acide phényl-osotriazol-carbonique.

1 phényl-diméthyl-osotriazol[2] $C^6H^5 - Az\Big\langle\begin{matrix} Az = C - CH^3 \\ | \\ Az = C - CH^3 \end{matrix}$

Obtenu au moyen de l'osotétrazone du biacétyle. C'est une huile incolore bouillant à 255° sous la pression normale, à 192° sous 60mm. Elle se solidifie dans un mélange réfrigérant en donnant des cristaux fusibles à 35°. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans la plupart des solvants organiques. L'acide azotique fumant la transforme en un dérivé nitré fusible à 227°, qui se présente en aiguilles blanches. MnO^4K par une ébullition prolongée donne un acide dicarbonique.

Triphényl-osotriazol[3]. — Préparé à partir de l'osotétrazone du benzyle, il est en lamelles incolores et transparentes, distillant sans décomposition, fondant à 122°.

1-Phényl-méthyl-éthyl-osotriazol. — Il fond au-dessous de 0° et bout à 270°.

Acides osotriazol-carboniques.

Acide triazol-monocarbonique $HAz\Big\langle\begin{matrix} Az = C - CO^2H \\ | \\ Az = CH \end{matrix}$

L'acide 1-phényl-osotriazol-carbonique donne un dérivé mononitré à C^6H^8 qui par les réducteurs se transforme en produit

[1] Pechmann. *Berichte,* tom. XXI, pag. 2751.
[2] *Loc. cit.*
[3] Auvers et Meyer ; *Berichte,* tom. XXI, pag. 2806.

amidé. L'acide triazol-carbonique résulte de l'oxydation de ce dernier par le permanganate de potassium. Il se dissout dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide et l'alcool, à peu près pas du tout dans l'éther, le chloroforme. C'est une poudre cristalline fusible à 211°. Au delà, le corps se transforme en osotriazol. Le sel de calcium cristallise avec 4 H^2O.

Acide 1-phényl-osotriazol-carbonique[1].

$$C^6H^5.Az\begin{cases} Az = C.CO^2H \\ \qquad\quad | \\ Az = CH \end{cases}$$

Aiguilles blanches fusibles à 191-192°, qui se produisent par oxydation de l'osotriazol correspondant. Son sel de baryum est très peu soluble dans l'eau chaude. Son sel d'argent à la distillation se décompose en osotriazol.

A cet acide se rattache la 1-phényl-osotriazol-aldéhyde.

La phénylhydrazone de la dinitrosacétone sous l'influence de la soude se condense en oxime de cette aldéhyde, qu'il suffit ensuite d'hydrolyser par l'acide sulfurique :

$$C^6H^5AzH\begin{cases} Az = C - CH = AzOH \\ \qquad\quad | \\ HOAz = CH \end{cases} = C^6H^5.Az\begin{cases} Az = C - HC = AzOH \\ \qquad\quad | \\ Az = CH \end{cases} + H^2O$$

Il se forme en même temps le nitrile.

Cette aldéhyde fond à 70°, distille sans décomposition. Les alcalis concentrés la décomposent en acide et alcool correspondants. Ce dernier cristallise d'un mélange de ligroïne et de chloroforme en cristaux fusibles à 67°.

Acide-1-phényl-3-méthylosotriazol-4-carbonique.

$$C^6H^5.Az\begin{cases} Az = C - CH^3 \\ \qquad\quad | \\ Az = C - CO^2H \end{cases}$$

L'hydrazoxime de l'acétylglyoxyphénylhydrazone[2] se conduit

[1] Pechmann et Jonas ; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXII, pag. 277.

[2] Knorr ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1169.

comme la précédente vis-à-vis de la soude. L'acide formé ainsi peut être préparé par oxydation du phényl-diméthyl-osotriazol[1]. Il est mélangé alors d'acide phényl-triazol-dicarbonique.

L'acide cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles fusibles à 198°, peu solubles dans l'eau.

Le sel d'argent est un précipité blanc, un peu soluble dans l'eau bouillante, les sels de calcium et de baryum cristallisent en petites aiguilles par le refroidissement.

Acide phényl-triazol-dicarbonique $C^6H^5Az\begin{cases} Az = C - CO^2H \\ \quad\quad\;\; | \\ Az = C - CO^2H \end{cases}$

Il fond avec effervescence à 255-256°, perd d'abord H^2O pour former un anhydride qui fond à 184°. On en a décrit une fluorescéine. Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau bouillante :

TRIAZOLS 1.2.4 $R-Az\begin{cases} Az = C - R \\ \quad\quad\; | \\ C = Az \\ | \\ R \end{cases}$

Bladin a obtenu le dérivé cyané de ce corps en partant de la dicyanophénylhydrazine de Fischer :

$$\begin{array}{l} CAz-C=AzH \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5\,Az-AzH^2 \end{array}$$

dont la formule de constitution n'est pas toutefois bien établie. D'aprés Widmann, elle peut être :

$$\begin{array}{l} CAz-C=AzH \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5\,Az-AzH^2 \end{array} \quad \text{ou :} \quad \begin{array}{l} CAz-C-AzH^2 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad Az-AzHC^6H^5 \end{array}$$

En traitant ce corps d'après la méthode de Bladin par l'anhydride acétique, on pourra avoir:

[1] Baltz et Pechmann ; *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXII, pag. 302.

$$C^6H^5Az\begin{cases}C(CAz)=AzH \\ AzH^2\end{cases} + O(CO-CH^3)^2 = H^2O + C^6H^5Az\begin{cases}C(CAz)=Az \\ Az=C-CH^3\end{cases} + CH^3.CO^2H$$

1-phényl-3-méthyl-5-cyanotriazol.

ou

$$C^6H^5.AzH\begin{cases}Az=C-CAz \\ \quad AzH^2\end{cases} + (CH^3-CO)^2O = C^6H^5.Az\begin{cases}Az=C-CAz \\ C(CH^3)=Az\end{cases} + CH^3-CO^2H + H^2O$$

1-phényl-3-cyano-5-méthyltriazol

Les acides produits par hydratation de ces nitriles auront donc leur carboxyle en 5 ou en 3, suivant qu'on acceptera l'une ou l'autre des formules pour la dicyanodiamide.

Andreocci, en traitant la phénylhydrazine par l'acétyl-uréthane, forme aussi un dérivé triazolonique :

$$C^6H^5.AzH\begin{cases}AzH^2. \\ + \\ CO^2C^2H^5-AzH(CO-CH^3)\end{cases} = H^2O + C^2H^5OH + C^6H^5\,Az\begin{cases}Az=C-CH^3 \\ CO-AzH\end{cases}$$

1-phényl-3-méthyl-5-triazolone.

Widmann[1] arrive à des combinaisons oxygénées analogues en condensant les acidylsemicarbazides :

$$C^6H^5Az\begin{cases}AzH-CO \\ CO(R)\quad AzH^2\end{cases} = H^2O + C^6H^5.Az\begin{cases}AzH-CO \\ C(R)=Az\end{cases}$$

Pour cela il fait bouillir la semicarbazide avec un chlorure d'acide ou avec un acide concentré.

La condensation du dérivé acidylé sous l'influence de la potasse à 10 o/o s'effectue facilement sauf pour le dérivé acétylé, qui se saponifie.

Pinner et Caro[2] partent des dihydrazidines, qu'ils décomposent par les acides.

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2612 et tom. XXIX, pag. 1946.
[2] *Ibid.*, tom. XXVII, pag. 3273.

$$CH^3-C^6H^4-C\begin{matrix} \diagup AzH^2\,H^2Az \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown Az — Az \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C-C^6H^4.CH^3 =$$

$$AzH^3+CH^3-C^6H^4-C\begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown Az—Az \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C-C^6H^4-CH^3 \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} & & Az & & \\ & \diagup & & \diagdown\!\!\diagdown & \\ CH^3-C^6H^4-C & & & & C-C^6H^4-CH^3 \\ \| & & & & | \\ Az & & — & & AzH \end{matrix}$$

D'autre part, Pellizari[1] a fait agir les hydrazides sur les amides :

$$C^6H^5.AzH\begin{matrix} \diagup AzH-CO-R \\ + \\ CO-H^2Az \\ | \\ R' \end{matrix} = C^6H^5.Az\begin{matrix} \diagup Az=C-R \\ | \\ \diagdown C=Az \\ | \\ R' \end{matrix} + 2H^2O$$

Engelhardt[2] a obtenu des triazols au moyen de la phénylhydrazine et des nitriles en présence de sodium.

$$C^6H^5.AzH\begin{matrix} \diagup AzH^2\ CAz-R \\ + \\ C\equiv Az \\ | \\ R \end{matrix} = C^6H^5.Az\begin{matrix} R \\ | \\ \diagup AzH-C=AzH \\ \diagdown C=AzH \\ | \\ R \end{matrix} \longrightarrow$$

$$C^6H^5.Az\begin{matrix} R \\ | \\ \diagup Az=C-AzH^2 \\ \diagdown C=AzH \\ | \\ R \end{matrix} = C^6H^5.Az\begin{matrix} R \\ | \\ \diagup Az=C \\ {}_1\ {}^2\ {}_5\ {}^3{}_4\ | \\ \diagdown C=Az \\ | \\ R \end{matrix} + AzH^3$$

L'hydrate d'hydrazine et les imino-éthers réagissent suivant les deux équations[3]:

[1] *Rendiconti del. R. Ac. dei Lincei*, 1894, pag. 67.

[2] *J. f. p. Ch.*, tom. LIV, pag. 143.

[3] Pinner; *Berichte*, tom. XXX, pag. 1871.

$$H^2Az\diagup^{AzH^2}_{C^2H^5O-C=AzH \atop | \atop C^6H^5} + \begin{array}{c} O.C^2H^5 \\ | \\ C-C^6H^5 \\ \| \\ AzH \end{array} = 2C^2H^5OH + AzH\begin{array}{l}\diagup AzH-C-C^6H^5 \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad AzH \\ \diagdown C=AzH \\ \quad | \\ \quad C^6H^5\end{array}$$

$$AzH\begin{array}{l}\diagup AzH - C - C^6H^5 \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad AzH \\ \diagdown C = AzH \\ \quad | \\ \quad C^6H^5\end{array} = AzH^3 + AzH\begin{array}{l}\diagup Az = C - C^6H^5 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown C = Az \\ \quad | \\ \quad C^6H^5\end{array}$$

La réduction des triazolones peut également donner naissance aux triazols (Pellizzari et Cuneo).

Les triazols 1. 2 4. sont solides, aussi stables que les osotriazols vis-à-vis des agents d'oxydation ; seuls les groupements fixés à l'azote sont oxydés et disparaissent.

Ce sont des bases très faibles; cependant l'atome d'hydrogène fixé à l'azote imidé est remplaçable par un métal.

Triazol $HAz\begin{array}{l}\diagup Az = CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CH = Az\end{array}$ Pellizzari [1] chauffe au bain de sable un mélange équimoléculaire de formylhydrazine et de formiamide. Il se dégage H^2O et AzH^3. On recueille par distillation le triazol presque pur. Le rendement est de 50 %.

Ce triazol fond à 120-120°,5 et bout à 260°

3-Méthyltriazol [2] $HAz\begin{array}{l}\diagup Az = C - CH^3 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CH = Az\end{array}$ L'oxydation énergique du phénylméthyltriazol fournit un corps incolore fondant à 47°, bouillant à 266°, sous 760mm de pression.

1-Phényltriazol $C^6H^5.Az\begin{array}{l}\diagup Az = CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CH = Az\end{array}$ Pellizzari l'a préparé par

[1] *Rendiconti del. R. Ac. dei Lincei*, 1894, pag. 67.

[2] *Berichte*, tom. XXV, pag. 225.

l'action de la formylphénylhydrazide sur la formiamide. Widmann[1] est arrivé au même corps par réduction du phényloxytriazol par Ph^2S^5. Le corps fond à 46-47°.

Le chloroplatinate $(C^8H^7Az^3HCl)^2 PtCl^4$ forme des aiguilles rouges, contenant $2H^2O$ de cristallisation. Maintenu à 180°, il perd 2HCl et se transforme en poudre jaune.

Phénylméthyltriazol $C^6H^5.Az\langle \begin{matrix} Az = C - CH^3 \\ | \\ CH = Az \end{matrix}$

Obtenu par décomposition sous l'influence de la chaleur de l'acide phénylméthyltriazolcarbonique. Aiguilles incolores fusibles sans décomposition à 176-177°.

Ditolyltriazol $CH^3.C^6H^4.Az\langle \begin{matrix} Az = C - C^6H^4 - CH^3 \\ | \\ CH = Az \end{matrix}$

Il provient de la ditolénylhydrazidine correspondante, fond à 24° et se sublime sans décomposition. Le dérivé argentique est en aiguilles très altérables, solubles dans AzH^3, très peu solubles dans l'eau et l'alcool, se décompose à 210°. Le dérivé acétylé de ce triazol fond à 129-130°.

Diisopropylphényltriazol. — Paillettes blanches fusibles à 210°.

Triphénylosotriazol $C^6H^5.Az\langle \begin{matrix} Az = C.C^6H^5 \\ | \\ C = Az \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$ Cristaux blancs fondant à 104°, insolubles dans l'eau, solubles dans les dissolvants, neutres surtout à chaud, distillant sans décomposition au-dessus de 300° (Engelhardt). On n'a pu ni l'oxyder ni le réduire. Le chlorhydrate $C^2(C^6H^5)^3Az^3$, HCl fond en se décomposant à 169°, il est insoluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'eau chaude.

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2612.

OXYTRIAZOLS [1] $R.Az\begin{cases} Az = COH \\ C = Az \\ \;| \\ R' \end{cases}$

Ces corps peuvent probablement agir sous la forme tautomère :

$R - Az\begin{cases} AzH - CO \\ C = Az \\ \;| \\ R' \end{cases}$ qui par comparaison avec les pyrazolones

seraient des triazolones. Ils ont été étudiés par Andreocci[2] et par Widmann. Les phényloxytriazols ont des propriétés acides, ils se dissolvent dans les carbonates alcalins et les alcalis. Ils forment avec HCl fumant des chlorhydrates bien cristallisés, mais ne donnent pas de chloroplatinates. Ils ne réduisent pas la liqueur de Fehling. $Mn\,O^4K$ en solution concentrée les décompose complètement.

1-Phényl-3-oxy-1-2-4-triazol $C^6H^5Az\begin{cases} Az = COH \\ CH = Az \end{cases}$ Produit de condensation de la formylphénylsemicarbazide. Il ne se dissout guère que dans l'acide acétique glacial.

1-Phényl-5-éthyl-3 oxy-1-2-4-triazol $C^6H^5.Az\begin{cases} Az = COH \\ C = Az \\ \;| \\ C^2H^5 \end{cases}$ prismes quadratiques fusibles à 191-192° solubles dans l'alcool.

1-phényl-5-propyl 3-oxy-1-2 4-triazol. Il est fusible à 160°, soluble dans l'alcool.

[1] Widmann; *Berichte*, tom. XXIX, pag. 1946 et tom. XXVI, pag. 2612.
[2] Andréocci ; *Berichte*, tom. XXV, pag. 225.

Dérivés nitrilés des triazols.

Il a été indiqué que Bladin obtenait ces corps par l'action d'un anhydride d'acide sur la dicyanophénylhydrazine de Fischer, et, suivant la constitution admise pour ce dernier composé, celle du dérivé lui-même sera variable. Les acides qui en proviendront par hydrolyse seront aussi de constitution douteuse.

Un élève de Bladin, Holmquist[1], a indiqué que les aldéhydes aromatiques agissant sur la dicyanophénylhydrazine se condensent en un dérivé benzylidénique qui perd facilement H^2 par les agents d'oxydation, Fe^2Cl^6,AzO^3Ag

$$C^6H^5.Az\begin{cases} AzH^2 \\ C{=}AzH \\ | \\ CAz \end{cases} + COH{-}R \rightarrow C^6H^5Az\begin{cases} Az{=}CH{-}R \\ C{=}AzH \\ | \\ CAz \end{cases} = H^2 + C^6H^5Az\begin{cases} Az{=}C - R \\ \quad | \\ C{=}Az \\ | \\ CAz \end{cases}$$

Cette dernière réaction a été appliquée par Bladin aux aldéhydes de la série grasse, mais, pas plus que la précédente, elle ne tranche la question des positions de R et CAz par rapport à l'azote imidé.

D'après le même auteur[2], les acides cétoniques ou mieux les éthers donnent avec la dicyanophénylhydrazine la réaction :

$$C^6H^5.Az\begin{cases} AzH^2 \\ C{=}AzH \\ | \\ CAz \end{cases} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO{-}CO^2C^2H^5 \end{matrix} = C^6H^5.Az\begin{cases} Az{=}C{-}CH^3 \\ \quad | \\ C = Az \\ | \\ CAz \end{cases} + H^2O + H.CO^2C^2H^5$$

Avec de l'éther acétylacétique, il se forme de l'éther acétique.

On obtient dans les deux cas le phénylméthylcyanotriazol, fusible à 108-109°.

Acides triazol-carboniques.

Acide triazol-3-carbonique $HAz\begin{cases} Az = C - CO^2H \\ \quad\quad | \\ CH = Az \end{cases}$

[1] *Ofwers of. K. vet. Akad. Forh*, 1891, n° 6, pag. 425.
[2] Bladin ; *Berichte*, tom. XXV, pag. 189.

La nitration de l'acide phényltriazol-carbonique donne un dérivé nitré ou noyau aromatique, qui est facilement réduit en dérivé aminé. Le permanganate de potasse brûle le noyau benzénique, et il en résulte l'acide triazol-carbonique.

Andreocci[1] avait déjà oxydé, au moyen du permanganate de potassium alcalin, le 3-méthyltriazol, cet acide est complètement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fond à 137°. Chauffé à sec, il perd CO^2.

Acide 1-phényl-1-2-4 triazol-3-carbonique.

$$C^6H^5.Az\begin{cases} Az = C - CO^2H \\ \quad\;\; \vert \\ CH = Az \end{cases}$$

MnO^4K en solution alcaline transforme le 1-phényl-triméthyltriazol en acide correspondant..

La saponification du dérivé nitrilé conduit au même résultat.

Acide 1-phényl-3-méthyl-1-2-4-triazol-5-carbonique. — Aiguilles incolores fusibles sans décomposition à 176-177°, provenant de la saponification du nitrile.

Chauffé, il se dédouble en CO^2 et 1-phényl-3-méthyltriazol.

Acide 1-phényl-3-éthyl-1-2-4-triazol-5 carbonique. — C'est un acide peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool, fondant à 152-152°5.

Acide 1-phényl-3-propyl-1-2-4-triazol-5-carbonique.— Les sels alcalins de cet acide sont très solubles dans l'eau. Le sel de Ag est un précipité volumineux. Le sel de Cu forme de petites aiguilles microscopiques contenant $5H^2O$ qu'il perd à 170°. L'amide fond à 122-122°5, la thioamide à 130-130°5.

Urazols[2].

Ces corps se rattachent aux triazols : c'est Pinner qui les a découverts et leur a donné ce nom.

On chauffe à 150-200° un mélange de trois molécules d'urée et

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 225.
[2] *Ibid.*, tom. XX, pag. 2358.

d'une molécule de semicarbazide. Il se dégage de l'ammoniaque avec fermeture de la chaîne :

$$C^6H^5.AzH\diagup\begin{matrix} AzH - CO \\ + \quad | \\ CO \quad AzH^2 \\ AzH^2 \quad AzH^2 \end{matrix} = 2AzH^3 + C^6H^5\ Az\begin{matrix} \diagup AzH - CO \\ \quad\quad | \\ \diagdown CO - AzH \end{matrix}$$

ce qui permet de comparer ces corps aux pyrazololidones de Rothenburg.

D'après Pelizzari, Skinner et Ruhemann, des composés analogues prennent naissance par l'action du biuret sur les hydrazines :

$$HAz\begin{matrix} \diagup CO-AzH^2 \\ \diagdown CO-AzH^2 \end{matrix} + \begin{matrix} H^2Az \\ | \\ H^2Az \end{matrix} = 2AzH^3 + HAz\begin{matrix} \diagup CO - AzH \\ \quad\quad | \\ \diagdown CO - AzH \end{matrix}$$

Urazol.— $HAz\begin{matrix} \diagup CO - AzH \\ \quad\quad | \\ \diagdown CO - AzH \end{matrix}$ (Pellizzari et Cuneo[1]).

Il fond à 244°, se dissout dans l'alcool mais non dans l'éther. Son sel de baryum cristallise avec trois molécules d'eau qu'il perd à 130°.

Son sel d'ammonium fait la double décomposition avec les sels de zinc, de cobalt, de cuivre, d'urane et de mercure.

Phénylurazol. — Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolores, brillantes, qui fondent à 262-263°. Il est peu soluble dans l'éther, l'eau et l'alcool froids, très soluble dans l'alcool chaud et l'eau bouillante. Il n'est altéré à l'ébullition ni par les acides ni par les alcalis. En présence de deux molécules de potasse en solution dans l'alcool méthylique et d'iodure de méthyle, il peut fixer deux fois le radical méthyle. La nouvelle combinaison est en aiguilles blanches fusibles à 90°.

O. Crésylurazol $CH^3.C^6H^4-Az\begin{matrix} \diagup AzH-CO \\ \quad\quad | \\ \diagdown CO - AzH \end{matrix}$

Il fond à 70° et se dissout facilement dans l'eau et les alcalis.

Le p-crésylurazol fond à 274°.

Le β-naphtylurazol n'a pu être isolé.

[1] *Annali di Chim. e di Farmacolg.* 1894, pag. 260.

TRIAZINES

Sous ce nom sont rangés les corps formés d'une chaîne cyclique à six atomes dont trois d'azote. Des trois triazines possibles une seule est préparée en partant des dérivés des hydrazines. C'est la triazine 1. 2. 4.

$$HC\begin{cases}Az{=}Az\\ Az{-}CH\end{cases}CH$$

On ne connaît pas cette triazine elle-même ; mais on a isolé des corps dans lesquels un noyau aromatique et un noyau diazinique sont reliés entre eux par deux carbones communs. Ils se forment par une réaction très générale. On décompose les dérivés formazyliques par les acides minéraux.

$$CH^3{-}C\begin{cases}Az{=}Az{-}C^6H^5\\ Az{-}AzH.C^6H^5\end{cases} = H^2AzC^6H^5 + C^6H^4\begin{cases}Az{=}C{-}CH^3\\ Az{=}Az\end{cases}$$

Phénotriazine [1] — Phénetriazine

$$C^6H^4\begin{cases}Az{=}Az\\ Az{=}CH\end{cases}$$

L'acide formazylcarbonique, additionné de quatre parties d'acide sulfurique concentré et chauffé au bain-marie, perd de l'acide carbonique et de l'aniline.

$$\begin{matrix}C^6H^5.\ Az = Az\\ C^6H^5.\ AzH - Az\end{matrix}\Big\rangle C{-}CO^2H = H^2Az{-}C^6H^5 + CO^2 + C^6H^4\begin{cases}Az{=}Az\\ Az{=}CH\end{cases}$$

La phénetriazine qui provient de cette réaction joue le rôle de base faible. Elle fond à 75° et bout à 235-240°.

[1] Bamberger et Wheelwright.

Phène-phényltriazine [1].

Az
Az
C.C^6H^5
Az

En traitant le formazylbenzène par de l'acide sulfurique, on constate la production d'une coloration verte qui vire au jaune brun.

La phènephényltriazine formée précipite par l'eau ; cristallisée dans le benzène ou la ligroïne, elle se présente en aiguilles fusibles à 123°.

OXYTRIAZINES.

Diphényloxytriazine

C^6H^5
Az — C
Az ⟨ ⟩ C — C^6H^5
C = Az
HO

Ce corps a été préparé par Thiele et Stange. Le procédé employé serait probablement susceptible de généralisation. On fait bouillir une molécule de chlorhydrate de semi-carbazide et une molécule de benzyle.

C^6H^5 — CO, C^6H^5CO + H^2Az — H^2Az—AzH ⟩ CO = $2H^2O$ + C^6H^5—C (C(C^6H^5) = Az, Az—AzH) ⟩ CO ou C^6H^5—C (C(C^6H^5) = Az, Az--Az) ⟩ COH

Suivant que l'on considère le produit de la réaction sous l'une ou l'autre forme tautomère, il appartiendra aux triazines proprement dites ou aux dihydrotriazines.

Il est en aiguilles fusibles à 218°, solubles dans l'alcool, la benzine, la soude ; l'acide sulfurique le colore en rouge.

[1] Von Pechmann ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 1679.

Oxydihydrotriazines ou tétrahydrocétotriazines.

Par condensation de l'éther phénylhydrazino-glycocollate d'éthyle (phénylhydrazinoéthanoate d'éthyle) et de la formiamide ou ses dérivés, Harries[1] obtient les oxydihydrotriazines.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ Az - AzH^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} H^2Az \\ \end{matrix}\!\!\diagdown COH = C^2H^5OH + H^2O + CH^2\left\langle\begin{matrix} CO - AzH \\ Az \;-\; Az \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\rangle CH$$

$$\text{ou } CH^2\left\langle\begin{matrix} COH = Az \\ Az \;-\; Az \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\rangle CH$$

Avec une formiamide substituée, par exemple la phénylformiamide ou formianilide, il se produira :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix} & C^6H^5 \\ & | \\ CO - & Az \\ Az - & Az \\ | & \\ C^6H^5 & \end{matrix}\right\rangle CH \quad \text{diphényltétrahydrotriazine}$$

Le premier de ces corps est en feuilles jaune verdâtre qui, chauffées, se détruisent à 203°. Il se dissout difficilement dans les dissolvants habitue's.

En le méthylant on le transforme en phénylméthyltétrahydrocétotriazine:

$$C^6H^5.\,Az\left\langle\begin{matrix} CH^2 - CO \\ Az = CH \end{matrix}\right\rangle AzCH^3$$

fusible à 179°.

La diphényltétrahydrotriazine est insoluble dans la potasse et fond à 104°.

[1] *Berichte*, tom. XXVIII, pag. 1223.

COMPOSÉS CYCLIQUES A QUATRE ATOMES D'AZOTE

TÉTRAZOLS.

$$R.Az\left\langle\begin{array}{l} Az = Az \\ \quad\quad | \\ Az = C - R' \end{array}\right.$$

Cette formule a été attribuée par Bladin à un corps qu'il a obtenu en traitant par l'acide azoteux la dicyanophénylhydrazine de Fischer :

$$C^6H^5.Az\left\langle\begin{array}{l} AzH^2 \;\; AzOOH \\ \quad + \\ C = AzH \\ | \\ CAz \end{array}\right. = 2H^2O + C^6H^5.Az\left\langle\begin{array}{l} Az = Az \\ \quad\quad | \\ C = Az \\ | \\ CAz \end{array}\right.$$

phényl-cyanotétrazol

Widmann[1] fait sur la constitution de ce corps les mêmes réserves que pour les cyanotriazols :

$$C^6H^5.AzH\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CAz \\ \quad + \;\; | \\ AzO^2H \;\; AzH^2 \end{array}\right. = C^6H^5.Az\left\langle\begin{array}{l} Az = C - CAz \\ \quad\quad\;\; | \\ Az = Az \end{array}\right. + 2H^2O$$

Le nitrile saponifié donne un acide qui se laisse nitrer au noyau aromatique. Il se produit ainsi un acide nitrophényl-tétrazolcarbonique que le sulfure ammonique réduit en dérivé aminé. Le permanganate de potassium peut brûler alors le radical aromatique. Le corps restant est un acide tétrazol-carbonique qui par décomposition se transforme en tétrazol, représenté suivant Bladin par la formule :

$$HAz\left\langle\begin{array}{l} Az = Az \\ \quad\quad | \\ HC = Az \end{array}\right.$$

Cependant ce corps a été préparé par deux autres procédés.

L'acide azotique oxyde la di-p.-oxyphényl-tétrazolium-bétaïne en un acide qui donne le tétrazol de Bladin :

$$\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} Az-Az-C^6H^4OH \\ \quad\;\; | \\ Az=Az-C^6H^4OH \end{array}\right. \\ | \quad\quad\quad | \\ CO - O \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} Az-Az-CO^2H \\ \quad\;\; | \\ Az=Az<\begin{array}{l}CO^2H\\OH\end{array} \end{array}\right. \\ | \\ CO^2H \end{array} \rightarrow HC\left\langle\begin{array}{l} Az - AzH \\ \quad\quad | \\ Az = Az \end{array}\right.$$

[1] *Berichte*, tom. XXVI, pag. 2617.

Cette réaction permet donc d'attribuer la formule précédente à ces combinaisons.

Le mode de préparation qui va être indiqué, dû à Pinner, paraît plaider en faveur de la formule de Bladin.

Les hydrazidines traitées par l'acide azoteux se transforment en dérivés du tétrazol :

$$R.C\begin{cases}AzH \\ AzH-AzH^2\end{cases} + AzOOH = R.C\begin{cases}Az - Az \\ \| \\ AzH-Az\end{cases} + 2H^2O$$

On arrive au même résultat par les dihydrazidines, grâce à leur transformation préalable en hydrazidines :

$$R.C\begin{cases}AzH^2 \quad H^2Az \\ Az — — Az\end{cases} C - R = R.C\begin{cases}AzH^2 \\ Az-AzH^2\end{cases} + CAz-R$$

Ces tétrazols sont généralement des corps solides, peu basiques. Leurs combinaisons avec les acides sont décomposées par l'eau. Ils ont un atome d'hydrogène remplaçable par un métal. Certains rougissent en solution le papier bleu de tournesol et décomposent les carbonates. Leurs dérivés métalliques détonent quand on les chauffe.

Le noyau tétrazolique résiste énergiquement aux agents d'oxydation (MnO^4K ou AzO^3H).

Tétrazol $HAz\begin{cases}Az = CH \\ \quad\quad | \\ Az = Az\end{cases}$

Le principe de la méthode de préparation de ce corps a été indiqué.

L'acide nitrophényl-tétrazolcarbonique[1], traité par le chlorure stanneux, est transformé en dérivé aminé. L'oxydation de ce dernier par le permanganate de potassium en solution alcaline brûle le noyau benzénique. Il reste donc un acide qui, instable, perd CO^2 et donne le tétrazol ou pyrrotriazol.

D'après Thiele et Harry[2], la réduction par le chlorure stanneux du diazotétrazol donne aussi du tétrazol.

[1] *Berichte*, tom. XXV, pag. 1411.

[2] *Lieb. An. Chem.*, tom. CCLXXXVII, pag. 235.

L'oxydation au moyen de l'acide azotique de la di-p.-oxydiphényl-tétrazolium-bétaïne[1] :

$$\begin{array}{lllll} & \diagup\!\!\!\diagup Az & - Az & - & C^6H^4OH \\ C & & \;\;\vert & & \\ \vert & \diagdown Az & = Az & - & C^6H^4OH \\ \vert & & \;\;\vert & & \\ CO & - & - \;O & & \end{array}$$

produit un acide qui n'a pu être isolé et qui, probablement, répond à la formule :

$$\begin{array}{llllll} & & \diagup\!\!\!\diagup Az & - Az & - & CO^2H \\ CO^2H - & C & & \;\;\vert & & \\ & & \diagdown Az & = Az & - & CO^2H \\ & & & \;\;\vert & & \\ & & & \;OH & & \end{array}$$

car il fournit facilement le tétrazol de Bladin.

Ce dernier fond à 155°, mais se sublime en grande partie avant de fondre. Sa solution aqueuse est acide, elle rougit le papier bleu de tournesol. Les métaux lourds donnent des sels qui font explosion quand on les chauffe à sec. Le tétrazol ou pyrrotriazol ne se combine pas aux acides.

L'amidotétrazol $\begin{array}{lll} & \diagup Az & = Az \\ AzH & & \;\;\vert \\ & \diagdown C & = Az \\ & \;\;\vert & \\ & AzH^2 & \end{array}$ que Thiele[2] a le premier préparé, a vait été appelé acide amido-tétrazotique. Depuis, l'auteur a reconnu avec Harry[3] qu'il se transforme avec la plus grande facilité en tétrazol et l'a désigné alors sous son véritable nom.

L'ébullition des sels de diazoguanidine avec les acides étendus, produit de l'acide azothydrique en même temps que de l'amido-tétrazol, qui se dépose, par refroidissement, en cristaux contenant une molécule d'eau et fondant à 203°.

Ce dérivé se conduit comme un acide monobasique.

Son sel de sodium $CH^2\,Az^5\,Na,3H^2O$ permet d'obtenir les autres sels par double décomposition. Celui d'argent est inaltérable à la lumière.

[1] *Berichte,* tom. XXVIII, pag. 1689.

[2] *Lieb. An. Chem.,* tom. CCLXX, pag. 1.

[3] *Ibid.,* tom. CCLXXXVII, pag. 236.

L'amido-tétrazol peut aussi se combiner aux acides. Son chlorhydrate CH^3Az^5, HCl, H^2O est plus soluble que l'acide lui-même. Le cyanate formé par double décomposition entre le cyanate de potassium et le sel précédent fond au delà de 250°. L'eau bouillante le dédouble en CO^2, AzH^3 et amido-tétrazol :

Les chlorures d'acides (de benzoyle et d'acétyle) donnent des dérivés acidylés.

L'acide chlorhydrique concentré et à l'ébullition dédouble l'amido-tétrazol en CO^2, AzH^3 et Az^2. Il y a sans doute production passagère d'hydrazine.

L'amido-tétrazol peut par diazotation et réduction donner une véritable hydrazine, qui se condense avec l'acétone en un corps qui fond à 235°. Cette hydrazine se transforme avec le cyanate de potassium en semi-carbazide et par l'acide azoteux en tétrazol-azo-imide.

L'amido-tétrazol chauffé à 160 165° avec de l'iodure de méthyle, donne du diméthylamido-tétrazol, dont le chlorhydrate fond à 241°.

Phényltétrazol. — Bladin[1] a saponifié le phénylcyano-tétrazol. L'acide formé perd facilement CO^2 à 150°.

Le corps résultant est une huile qui se laisse facilement entraîner par la vapeur d'eau. On ne peut le distiller à la pression ordinaire. Il se décompose avec détonation lorsqu'on le chauffe. Il a des propriétés basiques peu marquées. Ses solutions dans les acides sont précipitées par l'eau. Cependant il donne encore un chloroplatinate, peu stable en réalité.

Diphényltétrazol $C^6H^5.Az\langle\begin{matrix} Az{=}C{-}C^6H^5 \\ | \\ Az{=}Az \end{matrix}$

Wedekind[2] a oxydé, par le permanganate de potassium, le nitrate de p.-mono-oxytriphényl-tetrazolium.

$$C^6H^5.C\langle\begin{matrix} Az{-}Az{-}C^6H^5 \\ | \\ Az{=}Az\langle\begin{matrix} C^6H^4OH \\ Cl \end{matrix} \end{matrix}$$

[1] *Bul. Soc. Chim. Paris,* tom. XLV, pag. 1895 et *Berichte,* tom. XVIII, pag. 1544 et 2907.

[2] *Berichte,* tom. XXIX, pag. 1846.

Le corps cristallise en aiguilles fusibles à 106-107°. Il se dissout dans les dissolvants organiques sauf l'alcool. Il est aussi insoluble dans l'eau. L'acide azotique fumant ne l'attaque pas. Un mélange d'acide sulfurique concentré chaud et d'azotate de potasse le transforme en un corps blanc fusible à 170°.

P.-Tolyltétrazol[1] $HAz\langle \begin{matrix} Az = Az \\ | \\ C = Az \end{matrix}$, le C portant $C^6H^4.CH^3$

Pinner et Caro pour préparer ce composé, traitent la p.-tolénylhydrazidine par l'acide azoteux. Cet acide réagit de la même façon sur la ditolénylhydrazidine. Le tétrazol cristallise en prismes aplatis fondant à 234°. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool froid. Il se comporte comme un acide fort. Son sel d'argent est une poudre cristalline soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'eau.

L'isopropylphényltétrazol[2] obtenu en partant de la cuménylhydrazidine fond à 189°, se dissout dans l'alcool, l'eau bouillante, les alcalis.

Son sel de baryum $(C^{10}H^{11}Az^4)^2Ba.3H^2O$ est en tablettes incolores. L'éther méthylique est fusible à 120-122°.

Le β-naphtyl-tétrazol cristallise en prismes qui fondent à 203° avec décomposition.

Le sel ammoniacal $C^{11}H^7Az^4AzH^4$ se décompose à 210°.

Acide phényltétrazol-carbonique $C^6H^5.Az\langle \begin{matrix} Az = Az \\ | \\ C = Az \end{matrix}$, le C portant CO^2H

Il provient de la saponification du nitrile.

Cristallisé avec une molécule d'eau en aiguilles incolores fusibles à 137-138°, il se dissout dans l'eau, dans l'alcool, mais il est peu soluble dans l'éther. Son éther méthylique est en aiguilles argentées, de point de fusion 116°. L'éther éthylique fond à 73-74°. Le sel de

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 3273.
[2] Colman, tom. XXX, pag. 2010.

potassium est en écailles brillantes. L'amide préparée par l'action de l'eau oxygénée sur le nitrile subit la fusion à 167,5-168°5.

$$\textbf{Diphénylisotétrazolone}\quad CO\left\langle\begin{array}{l} \overset{\displaystyle C^6H^5}{\overset{|}{Az}}-Az \\ \quad\diagup\ | \\ Az-Az-C^6H^5 \end{array}\right.$$

Cette matière colorante, d'un rouge intense, prend naissance dans l'action de l'acide azoteux sur la diphényl-sulfo-semicarbazide [1]. Elle paraît appartenir au groupe du tétrazol, mais en diffère par sa basicité.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles rouge foncé fondant à 110° en se décomposant. Elle teint la soie en jaune orangé.

L'hydrogène naissant la transforme en diphényl-semicarbazide :

$$CO\left\langle\begin{array}{l} AzHC^6H^5 \\ AzH-AzH-C^6H^5 \end{array}\right.$$

correspondant au dérivé sulfuré d'où on est parti.

Les sels de cette tétrazolone sont dissociables par l'eau.

Hydrates et sels de diphényltétrazolium

Il conviendrait de rapprocher des tétrazols, des corps que l'on obtient en oxydant par l'oxyde jaune de mercure, par le permanganate de potassium ou le nitrite d'amyle en solution chlorhydrique les dérivés formazyliques. Il se forme dans ce cas soit un hydrate, soit un chlorure de diphényltétrazolium d'après une réaction qui a été indiquée :

$$R.C\left\langle\begin{array}{l} Az-Az-C^6H^5 \\ \qquad\ \ | \\ Az=Az\left\langle\begin{array}{l} OH \text{ ou } Cl \\ C^6H^5 \end{array}\right. \end{array}\right.$$

dans lesquels un atome d'azote joue le rôle d'élément pentavalent. Et il semble *a priori* que, si l'on arrivait à faire disparaître une molécule de phénol, on reviendrait aux tétrazols de Bladin. Quelques-uns de ces corps, par oxydation, permettent, en effet, de passer aux tétrazols.

[1] Busch et Becker ; *Berichte*, tom. XXIX, pag. 1686.

Les dérivés formazyliques proprement dits, les dérivés benzène-azoformazyliques, les acides formazylformiques, se prêtent facilement à la transformation en noyau tétrazolique.

Ces derniers donnent même très facilement un produit de déshydratation qui est une véritable bétaïne :

$$CO^2H.C\begin{matrix} \nearrow Az-Az-R \\ | \\ \searrow Az=Az-R \\ | \\ OH \end{matrix} = H^2O + CO - C\begin{matrix} \nearrow Az-Az-R \\ | \\ \searrow Az=Az-R \\ | \\ O \end{matrix}$$

Tous ces corps sous l'influence de réducteurs appropriés se retransforment en dérivés formazyliques.

Chlorure de diphényltétrazolium $HC\begin{matrix} \nearrow Az-Az-C^6H^5 \\ | \\ \searrow Az=Az<\begin{matrix} Cl \\ C^6H^5 \end{matrix} \end{matrix}$

Il est en aiguilles brillantes fondant vers 268° en se décomposant. Il jaunit à la lumière, se dissout dans l'eau, l'alcool, l'acétone.

L'oxyde d'argent met l'hydrate en liberté, et ce dernier peut précipiter les hydrates métalliques comme les alcalis fixes.

Le sulfure ammoniaque retransforme ce corps en hydrure de diphénylformazyle.

Le chloroplatinate $(C^{13}H^{11}Az^4Cl)^2 PtCl^4$ forme des prismes orangé solubles dans l'eau.

Le chloraurate $(C^{13}H^{11}Az^4Cl) AuCl^3$ fond à 209° en se décomposant.

L'iodure qui se présente en aiguilles jaunes est fusible à 237°.

Sels de triphényltétrazolium[1]

Le chlorure et le bromure, qui fondent respectivement à 243° et 255°, se décomposent à ces températures. L'hydrate n'est pas stable. Le zinc en solution neutre ou acide, le sulfure ammoniaque, retransforment ces corps en diphénylformazylbenzène.

[1] Pechmann et Runge ; *Berichte*, tom. XXVII, pag. 323 et 2960.

Chlorure de p.-monoxytriphényl-tetrazolium :

$$\begin{array}{lcccl} & Az & - & Az & - C^6H^5 \\ C^6H^5.C & & & | & \\ & Az & = & Az & - C^6H^4OH \\ & & & | & \\ & & & Cl & \end{array}$$

Aiguilles brillantes solubles dans l'eau bouillante et l'alcool en présence d'une trace d'acide, insolubles dans l'éther et la ligroïne; elles fondent à 243-244°.

Comme le phénol il donne un précipité jaune avec l'eau de brome.

Oxydé par le permanganate de potassium, il se transforme en diphénylt étrazol.

Le chlorure de p.-monométhoxy-phényl-tétrazolium, éther méthylique du précédent, cristallise facilement dans un mélange de chloroforme et d'éther en aiguilles incolores.

Chlorure de benzène-azo-diphényl-tétrazolium

$$\begin{array}{lcccl} & Az & - & Az & - C^6H^5 \\ C^6H^5.Az=Az-C & & & | & \\ & Az & = & Az & - C^6H^5 \\ & & & | & \\ & & & Cl & \end{array}$$

Il cristallise en prismes bruns à reflets violets, qui fondent à 249°, et se dissout dans l'eau et l'alcool (Pechmann et Runge[1]).

Chlorure de l'acide diphényl-tétrazolium-carbonique[2]

$$\begin{array}{lcccl} & Az & - & Az & - C^6H^5 \\ CO^2H-C & & & | & \diagup Cl \\ & Az & = & Az & \\ & & & & \diagdown C^6H^5 \end{array}$$

Il fond à 256-257°. Chauffé avec du carbonate de sodium, il se transforme en bétaïne. Cette dernière fond à 161°. Elle est peu soluble dans l'eau et régénère l'acide lorsqu'on l'hydrolyse.

L'oxydation du diphénylformazylformiate d'éthyle conduit au

[1] *Berichte*, tom. XXVII, pag. 2920.

[2] Pechmann et Runge.

chlorure de l'éther éthylique de l'acide précédent, qui fond à 195-198°. L'oxyde d'argent le transforme en un mélange d'hydrate et de bétaïne.

Ether éthylique de l'acide-1-p-phénoxéthyl-chloro-tétrazolium carbonique.

$$C^2H^5.CO^2C{-}\!\!\begin{array}{l}\diagup Az{-}Az{-}C^6H^4OC^2H^5\\ \qquad\quad | \\ \diagdown Az{=}Az{-}C^6H^4OC^2H^5\\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Cl\end{array}$$

Prismes incolores fusibles à 187°.

Le chlorure de l'acide peut être préparé directement. Il fond en brunissant à 194-195°. Il est dissocié par l'eau en HCl et bétaïne fusible à 113° et renferme deux molécules d'eau de cristallisation. L'acide chlorhydrique fumant le saponifie à 140-145° en tube scellé. Il se forme la bétaïne de l'acide diphénylol-tétrazolium-carbonique.

Le permanganate de potassium oxyde ce dernier corps en donnant le tétrazol de Bladin, ce qui en fixe la constitution.

Chlorure de l'éther cyclodiphényl-tétrazolium-carbonique [1]

$$C^2H^5.CO^2{-}C\!\!\begin{array}{l}\diagup Az{-}Az{-}C^6H^4\\ \qquad\quad |\qquad |\\ \diagdown Az{=}Az{-}C^6H^4\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad Cl\end{array}$$

prismes jaunâtres fondant vers 206-216°.

Les agents de réduction le transforment en dérivé formazylique.

TÉTRAZINES

Ce sont des combinaisons à chaîne cyclique contenant six atomes dont quatre d'azote. Des trois formes isomères possibles, deux seulement sont en relation étroite avec les hydrazines : les 1-2-3-4 tétrazines ou osotétrazones de Pechmann, dans lesquelles les quatre atomes

[1] Wedekind; *Ann. Chem*, tom. CCXCV, pag. 324.

d'azote sont voisins et les tétrazines 1-2-4-5 dans lesquelles les taomes d'azote sont contigus deux à deux, chaque paire étant séparée par un groupement (CH)''' :

$$Az\langle\begin{matrix} Az = Az \\ Az - CH \end{matrix}\rangle CH \qquad \text{tétrazines 1-2-3-4}$$

$$CH\langle\begin{matrix} Az = Az \\ Az - Az \end{matrix}\rangle CH \qquad \text{tétrazines 1-2-4-5}$$

1-2-3-4-TÉTRAZINES OU OSOTÉTRAZONES

On ne connaît aucun terme correspondant aux tétrazines elles-mêmes, tous les corps se rattachant à ce groupe constituant des dihydrotétrazines.

Si on chauffe une osazone[1] avec un peu d'alcool et de perchlorure de fer, on obtient une matière colorante rouge ou rouge brun. Les corps formés ne diffèrent des osazones que par deux atomes d'hydrogène en moins :

$$\begin{matrix} CH^3-C=Az-AzH-C^6H^5 \\ | \\ CH^3-C=Az-AzH-C^6H^5 \end{matrix} + O = H^2O + \begin{matrix} CH^3-C=Az-Az-C^6H^5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^3-C=Az-Az-C^6H^5 \end{matrix}$$

En traitant par l'acide azoteux les o.-aminohydrazines de la série aromatique, on arrive à des dérivés analogues, dont deux atomes de carbone sont communs à un noyau aromatique et au noyau tétrazinique:

$$C^6H^4\langle\begin{matrix} AzH^2.\ OAz-OH \\ + \\ Az - AzH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} = C^6H^4\langle\begin{matrix} Az = Az \\ | \\ Az - AzH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2H^2O$$

Ces corps sont neutres, les agents de réduction et en particulier la phénylhydrazine les transforment de nouveau en osazones.

1-2-3-4-diphényl-dihydrotétrazine.— Elle provient de l'oxydation de l'osazone du glyoxal et fond à 152°.

Méthyl-diphényl-dihydrotétrazine. — Produit d'oxydation de l'osazone du méthylglyoxal. Il fond à 106-107°, se décompose à 124°.

[1] Voir Pechmann ; *Berichte*, tom. XXI, pag. 2751.

Diméthyl-diphényl-dihydrotétrazine. — Le produit d'oxydation de l'osazone du biacétyle par le bichromate de potassium en solution sulfurique est en aiguilles rouges fusibles à 169° avec décomposition. Il est soluble dans le chloroforme, la benzine, moins soluble dans l'éther, très peu soluble dans l'acétone, l'alcool, presque insoluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré le dissout en donnant une coloration bleue qui passe au brun. Chauffé avec la phénylhydrazine, il se décolore ; l'alcool permet de séparer l'osazone du biacétyle, pure et fusible à 245°.

Phène-méthyl-dihydrotétrazine $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup Az = Az \\ \qquad\quad | \\ \diagdown Az - AzH \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array}$

Elle provient de l'action de l'acide azoteux sur l'o.-aminophénométhylhydrazine et fond à 62°.

1-2-4-5-TÉTRAZINE. — Deux modes de préparation ont jusqu'ici été indiqués.

Ruhemann[1] fait agir le chloroforme en solution alcoolique sur les hydrazines. Le corps formé est un produit de substitution à l'azote de la dihydrotétrazine :

$$C^6H^5AzH - AzH^2 + CHCl^3 = 3HCl + C^6H^5 - AzH - Az \equiv C$$

$$C^6H^5AzH \begin{array}{l} \diagup Az \equiv C \\ \quad + \\ \diagdown C \equiv Az \diagup \end{array} AzH - C^6H^5 = C^6H^5Az \begin{array}{l} \diagup Az = CH \diagdown \\ \diagdown CH = Az \diagup \end{array} Az - C^6H^5$$

Dans la préparation des hydrazidines par l'hydrazine et les imino-éthers il se forme aussi une tétrazine :

$$R - C \begin{array}{l} \nearrow AzH \\ \searrow O.C^2H^5 \end{array} + H^2Az - AzH^2 + \begin{array}{r} AzH \searrow \\ C^2H^5.O \diagup \end{array} C - R =$$

$$2C^2H^5OH + R - C \begin{array}{l} \diagup AzH - AzH \diagdown \\ \searrow Az - - Az \nearrow \end{array} C - R + H^2$$

Dans le premier cas, des radicaux monovalents sont reliés à l'azote

[1] *Chem. Soc.* tom. XXVIII, pag. 242.

de la dihydrotétrazine. La seconde réaction de Pinner et Caro est plus fertile en résultats. Les dihydrotétrazines obtenues cristallisées, colorées en rouge plus ou moins foncé, peuvent être oxydées par le perchlorure de fer. Une molécule d'hydrogène disparaît ainsi, et on a le noyau tétrazinique.

Mais l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur ces dihydrotétrazines est plus curieuse encore. Le produit s'isomérise alors par simple élévation de température, et l'isomère ne peut plus par oxydation donner de tétrazine, ce qui lui a fait attribuer une formule symétrique:

$$R - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup Az - AzH \diagdown \\ \diagdown AzH - Az \diagup\!\!\!\!\diagup \end{matrix}C - R$$

Tétrazines substituées au carbone

La diphényltétrazine provient de l'action du perchlorure de fer sur le dérivé dihydrogéné correspondant.

La ditolyl-tétrazine est en paillettes rouge foncé fondant à 233°, solubles dans la benzine, très peu solubles dans l'eau, les acides, les alcalis, l'alcool, l'acétone.

La dinaphtyltétrazine forme des cristaux rouges solubles dans les dissolvants organiques.

Dihydro-tétrazines substituées au carbone

La diphényl-dihydrotétrazine forme des aiguilles rouges fusibles à 193°.

La diphényl-isodihydrotétrazine provient de la transformation isomérique de la précédente par HCl à 25 %. Elle fond à 162°. Son chlorhydrate est en grains cristallins; son nitrate, soluble dans l'eau, fond à 132°, son dérivé diacétylé, à 93°.

La ditolyl-dihydrotétrazine $C^7H^7CAz^4H^2 - C^7H^7$ fond à 237°, en se décomposant. Le zinc et l'acide acétique la transforment en ditolyl-

triazol: $C^7H^7-C\begin{matrix} \diagup Az = C - C^7H^7 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown\!\!\!\!\diagdown Az - AzH \end{matrix}$

Avec l'acide chlorhydrique fumant, il se produit le dérivé iso en prismes blancs fusibles à 295° que les oxydants ne colorent pas en rouge.

La dinaphtyl-dihydrotétrazine est en aiguilles orangées fusibles à 246°. Le dérivé acétylé forme des prismes incolores fondant à 210°.

La dioxy-benzylidène dihydrotétrazine :

$$C^6H^5 - CHOH - C \equiv Az^4H^2 \equiv C - CHOH - C^6H^5$$

est constituée par des aiguilles jaunes fusibles à 193°.

Dihydro-tétrazines disubstituées a l'azote

Diphényl-dihydrotétrazine :

$$C^6H^5Az\begin{matrix} \diagup Az=CH \diagdown \\ \diagdown CH=Az \diagup \end{matrix}Az-C^6H^5$$

Base faible monoacide, dont le chlorure donne un chloroplatinate $(C^{14}H^{12}Az^4)HCl, PtCl^4$ Iodométhylée à 100°, elle fournit le corps : $C^{14}H^{12}Az^2CH^3I$

La ditoluyl-dihydrotétrazine fond à 185°.

Urazines ou hexahydro-dicéto-tétrazines

Ces corps, qui correspondent dans les chaînes fermées à six atomes, aux urazols des cycles à cinq atomes, se présentent sous deux formes isomériques :

$$AzH\begin{matrix} \diagup AzH - AzH \diagdown \\ \diagdown CO - AzH \diagup \end{matrix}CO \qquad CO\begin{matrix} \diagup AzH - AzH \diagdown \\ \diagdown AzH - AzH \diagup \end{matrix}CO$$

La diphénylurazine a été la première indiquée par Pinner[1]. La phénylsemicarbazide chauffée perd de l'ammoniaque d'après l'une ou l'autre des réactions :

[1] *Berichte*, tom. XXI, pag. 2329.

$$C^6H^5.AzH\diagup\begin{matrix} AzH-CO-AzH^2 \\ + \\ HAz-AzH-CO-AzH^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} = 2AzH^3 + C^6H^5.Az\begin{matrix} AzH-CO \\ Az-CO \end{matrix}\!\!\!>AzH$$

(with C^6H^5 attached to the lower Az of the ring)

$$C^6H^5.AzH\diagup\begin{matrix} AzH-CO-AzH^2 \\ + \\ CO-AzH-AzH-C^6H^5 \\ | \\ AzH^2 \end{matrix} = 2AzH^3 + C^6H^5.Az\begin{matrix} AzH-CO \\ CO-AzH \end{matrix}\!\!\!>Az-C^6H^5$$

Curtius et Heidenreich [1] ont préparé un corps de même genre par l'action de l'hydrazine sur l'hydrazino-carbonate d'éthyle :

$$\begin{matrix} HAz-CO^2C^2H^5 \\ | \\ HAz-CO^2C^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} H^2Az \\ | \\ H^2Az \end{matrix} = 2C^2H^5OH + \begin{matrix} AzH-CO-AzH \\ | \qquad\qquad | \\ AzH-CO-AzH \end{matrix}$$

L'hydrate d'hydrazine en présence d'hydrazidodicarbonamide produit la même combinaison [2].

L'urazine est en prismes fusibles à 270°. Elle est stable en présence des acides et des alcalis. Chauffée en tube scellé avec HCl, elle se décompose en hydrazine et acide carbonique. Le poids moléculaire est normal.

Elle se comporte comme un acide monobasique. Son sel monoammonique est en prismes tricliniques, peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque.

[1] *J. f. p. Ch.*, tom. LII, pag. 455.

[2] *Rendi conti dei Lincei*, tom. I, pag. 415.

TABLE DES MATIÈRES


BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
PARIS